

Koncept iskorištavanja biootpada za proizvodnju biometana

Rohlik, Petar

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:127529>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Petar Rohlik

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentori:

Prof. dr. sc. Neven Duić, dipl. ing.

Student:

Petar Rohlik

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru prof.dr.sc Nevenu Duiću te asistentu dr.sc. Tomislavu Pukšecu na ukazanom znanju te pruženoj pomoći prilikom izrade diplomskoga rada.

Također bih se zahvalio svojoj obitelji na iskazanoj velikoj potpori i strpljenju tijekom izrade diplomskog rada kao i cijelog studiranja

Petar Rohlik



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **Petar Rohlik** Mat. br.: 0035184698

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Koncept iskorištavanja biootpada za proizvodnju biometana**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Biowaste utilization for biomethane production**

Opis zadatka:

Republika Hrvatska je obvezana pristupnim ugovorom s EU na ispunjavanje obaveza postavljenih direktivom o odlagalištima (smanjenje količine odloženog biorazgradivog otpada za 65% do 2020. i zatvaranje svih odlagališta 2018.). Kao punopravni član EU, Republika Hrvatska je prenijela EU direktivu o otpadu u nacionalni zakonski okvir u 2014. Jedan od glavnih stupova ovog zakona jest obavezna primjena odvojenog prikupljanja otpada za sve općine i gradove u Hrvatskoj.

U tom smislu, održivo gospodarenje otpadom je jedan od prioriteta, pogotovo imajući na umu da se najveći dio komunalnog otpada još uvijek odlaže na odlagalištima. Svrha rada je istražiti koncept proizvodnje biometana iz biootpada, s Gradom Zagrebom kao studijom slučaja.

U radu je potrebno:

1. Opisati koncept iskorištavanja biootpada za proizvodnju biometana (waste to energy/waste to biomethane), s opisom svih koraka i tehnologija, u samom procesu.
2. Analizirati količine, tipove i sastav dostupnih sirovina, pogodnih za anaerobnu digestiju na području Grada Zagreba.
3. Odrediti ukupni energetske potencijal na temelju analize pod točkom 2.
4. Dimenzionirati postrojenje za proizvodnju biometana na temelju analize pod točkom 3.
5. Izraditi tehno-ekonomski proračun postrojenja za proizvodnju biometana za odabranu lokaciju.
6. Izraditi analizu potencijalnih načina iskorištavanja proizvedenog biometana u Gradu Zagrebu.
7. Napraviti analizu smanjenja emisija stakleničkih plinova.

Potrebni podaci mogu se dobiti kod mentora. U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
5. svibnja 2016.

Rok predaje rada:
7. srpnja 2016.

Predviđeni datumi obrane:
13., 14. i 15. srpnja 2016.

Zadatak zadao:
Prof. dr. sc. Neven Duić

Predsjednica Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Tanja Jurčević Lulić

SADRŽAJ

1. UVOD.....	I
2. KOMUNALNI OTPAD	1
2.1 Klasifikacija komunalnog otpada	2
3. ANAEROBNA DIGESTIJA	6
3.1 Bitni parametri anaerobnog vrenja	8
3.1.1 Temperatura	8
3.1.2 pH-vrijednost.....	9
3.1.3 Atmosfera bez kisika.....	10
3.1.4 Tlak u digestoru.....	10
3.1.5 Supstrati	10
3.1.6 Omjer ugljika i dušika u supstratu	10
3.1.7 Amonijak.....	11
3.1.8 Veličina i vrsta organskog materijala.....	11
3.1.9 Vrijeme hidrauličke retencije	11
3.1.10 Omjer suhe tvari i vode u materijalu koji se digestira	11
3.1.11 Sadržaj organske tvari u digestoru	12
4. BIOPLINSKO POSTROJENJE TE NJEGOVE KOMPONENTE.....	13
4.1 Vrste bioplinskih postrojenja	14
4.1.1 Mokri postupak.....	14
4.1.2 Postupak suhe digestije	16
4.2 Komponente bioplinskog postrojenja.....	18
4.2.1 Skladištenje.....	18
4.2.2 Kondicioniranje i dezinfekcija	19
4.2.3 Sustav punjenja	22
4.2.4 Digestor.....	22
4.2.4.1 Digestor kontinuiranog tipa	22
4.2.4.2 Digestor obročnog tipa	22
4.2.5 Grijanje digestora	22
4.2.6 Miješanje supstrata	23
4.2.7 Spremnici za bioplin.....	23
5. PROČIŠĆAVANJE BIOPLINA	24
5.1 Uklanjanje vode.....	24
5.2 Uklanjanje sumporovodika	24
5.2.1 Precipitacija	24
5.2.2 Adsorpcija aktivnim ugljenom.....	24
5.2.3 Biološko tretiranje.....	25
5.3. Kemijska apsorpcija	25
5.4 Uklanjanje čestica	26
5.5 Uklanjanje silikata.....	26
5.6 Uklanjanje amonijaka.....	26
5.7 Uklanjanje kisika i dušika	26

6. POBOLJŠAVANJE BIOPLINA	27
6.1 Tehnologije poboljšavanja bioplina	28
6.1.1 Ispiranje s vodom	28
6.1.2 Kriogeno odvajanje	29
6.1.3 Fizička adsorpcija	29
6.1.4 Kemijska adsorpcija	30
6.1.5 Adsorpcijski pritisak (Pressure swing adsorption-PSA).....	31
6.1.6 Membranske tehnologije	32
6.1.7 In-situ obogaćivanje metana	33
6.1.8 Formiranje hidrata.....	33
6.1.9 Bioplinska metoda za poboljšavanje plina.....	34
7. ANALIZA KOMUNALNOG OTPADA GRADA ZAGREBA	36
8. UKUPNI ENERGETSKI POTENCIJAL BIORAZGRADIVOG OTPADA GRADA ZAGREBA I DIMENZIONIRANJE POSTROJENJA	40
9. TEHNO-EKONOMSKI PRORAČUN POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU BIOMETANA	43
9.1 Bioplinsko postrojenje grada Zagreba.....	43
9.1.1 Slučaj 1. trenutna tržišna cijena.....	48
9.1.2 Slučaj 2. Neto dobit jednaka nuli	50
9.1.3 Slučaj 3. Interna stopa povrata 10%.....	52
10. ANALIZA POTENCIJALNIH NAČINA ISKORIŠTAVANJA PROIZVEDENOG BIOMETANA U GRADU ZAGREBU	55
10.1 Korištenje bioplin za proizvodnju toplinske energije	56
10.2 Korištenje bioplina u CHP-u	56
10.2.1 Iskorištavanje u motorima s unutarnjim izgaranjem	56
10.2.2 Iskorištavanje bioplina u Striling-ovom motoru	57
10.2.3 Iskorištavanje bioplina u plinskim turbinama te mikro turbinama.....	58
10.2.4 Iskorištavanje bioplina u gorivim člancima.....	60
10.3 Injektiranje bioplina u plinsku mrežu.....	61
10.3.1 Hrvatska	62
10.3.1.1 Tehnički standardi za prirodni plin i biometan.....	62
10.3.1.2 Uvjeti za kvalitetu plina.....	62
10.3.1.3 Restrikcije u pristupu mreži.....	62
10.3.1.4 Prepreke	63
10.3.2 Njemačka	63
10.3.2.1 Tehnički standardi za biometan i prirodni plin.....	63
10.3.2.2 Uvjeti za kvalitetu plina.....	64
10.3.2.3 Restrikcije pristupu mreži.....	64
10.3.2.4 Prepreke	64
10.3.3 Slovačka	65
10.3.3.1 Tehnički standardi za biometan i prirodni plin.....	65
10.3.3.2 Uvjeti za kvalitetu plina.....	65
10.3.3.3 Restrikcije pristupu mreži.....	65

10.3.3.4 <i>Prepreke</i>	65
10.4 Korištenje biometana kao goriva za pogon vozila	66
10.5 Biometan pohranjen kao stlačeni biometan (CBM) te tekući biometan (LBM)	69
11. ANALIZA SMANJENJA EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA	71
12. ZAKLJUČAK.....	75
13. LITERATURA	76

POPIS SLIKA

Slika 1. Koraci degradacije u procesu anaerobne digestije[5]	6
Slika 2. Shematski prikaz tijeka anaerobnog dobivanja metana te prikaz pojedinih bakterija[5]	8
Slika 3. Shema anaerobne digestije[7]	14
Slika 4. Pulper sistem[9]	15
Slika 5. Shema mokrog postupka[8]	16
Slika 6. Shema jedno fazni procesa[8]	16
Slika 7. Shema suhe fermentacije[10].....	17
Slika 8. Utovarivač[11]	17
Slika 9. Drum screen[13]	18
Slika 10. Shema bioplinskog postrojenja[16]	23
Slika 11. Prikaz kemijske apsorpcije[18]	25
Slika 12. Shema bioplinskog postrojenja s poboljšavanjem	27
Slika 13. Shema uređaj za postupak ispiranja s vodom[21].....	28
Slika 14. Shema kriogenog odvajanja[22]	29
Slika 15. Shema fizičke adsorpcije[23].....	30
Slika 16. Shema kemijske apsorpcije[23]	31
Slika 17. Shema PSA[23].....	31
Slika 18. Prikaz rada membrane.....	32
Slika 19. Biomembrana[24]	32
Slika 20. Shema in-situ metode[18]	33
Slika 21. Način formiranja hidrata[26]	34
Slika 22. Shema formiranja hidrata[25]	34
Slika 23. Shema metanogeneze[27]	35
Slika 24. Prikaz toka postupka	42
Slika 25. Investicijski troškovi	46
Slika 26. Troškovi vođenja bioplinskog postrojenja	46
Slika 27. Proizvodni troškovi pri različitim tehnologijama [€/MWh]	47
Slika 28. Proizvodni troškovi pri različitim tehnologijama [€Sm ³].....	47
Slika 29. Strilingov proces u p v i Ts dijagramu[37]	58
Slika 30. Prikaz potrošnje ovisno o vrsti biogoriva [6].....	67

Slika 31. Usporedba emisija ugljikovog dioksida 74

POPIS TABLICA

Tablica 1. Sastav komunalnog otpada.....	2
Tablica 2. Kategorije otpada	2
Tablica 3. Nama interesantne kategorije otpada[2].....	3
Tablica 4. Prikaz različitih tipova otpada te načina njihove prerade[4].....	4
Tablica 5. Kategorije otpada[4].....	4
Tablica 6. Svojstva raznih sirovina pogodnih za anaerobnu digestiju	4
Tablica 7. Prilog 2 [15]	20
Tablica 8. Tablica prema Prilogu 2 [15]	21
Tablica 9. Usporedba raznih postupaka poboljšanja [28]	35
Tablica 10. Količina kompostiranog otpada u tonama[28].....	38
Tablica 11. Količina odvojeno sakupljenog biootpada[28;3]	38
Tablica 12. Pregled sakupljenog otpada.....	39
Tablica 13. Sastav i karakteristike bioplina[6].....	40
Tablica 14. Odabrani sastav bioplina[33]	40
Tablica 15. Troškovi proizvodnje bioplina	44
Tablica 16. Troškovi poboljšavanja bioplina	45
Tablica 17. Troškovi priključka na mrežu te utiskivanja u mrežu	45
Tablica 18. Uvjeti kreditiranja	46
Tablica 19. Ekonomski tok novca za 1. slučaj	49
Tablica 20. Financijski tok novca za 1. slučaj.....	49
Tablica 21. Ekonomski tok novca za 2. slučaj	51
Tablica 22. Financijski tok novca za 2. slučaj.....	51
Tablica 23. Ekonomski tok novca za 3. slučaj	53
Tablica 24. Financijski tok novca za 3. slučaj.....	53
Tablica 25. Zahtjevi za kvalitetom bioplina [36]	57
Tablica 26. Specifikacije za kvalitetu bioplina koji se koristi u određenoj tehnologiji[36].....	59
Tablica 27. Europske tehničke specifikacije za bioplin[36]	66
Tablica 28. Sastav goriva te učinkovitost za različite tipove motora [40]	69
Tablica 29. Sastav i količina odlagališnog plina	71
Tablica 30. Sastav biometana.....	73

POPIS OZNAKA0

Oznaka	Jedinica	Opis
$P_{god.}$	kWh/god	Godišnja proizvodnja energije
H_d	$MJ/kmol$	Donja ogrjeva vrijednost
P_{inst}	kW	Instalirana snaga
Q_v	m^3/h	Volumni protok bioplina
Q_m	m^3/h	Potrošnja biorazgradivog otpada
ρ	kg/m^3	Gustoća otpada
V_d	m^3/dan	Volumen biorazgradivog otpada
$V_{d,uk digestora}$	m^3	Volumen digestora ukupni
VHR	$dani$	Vrijeme hidraulične retencije
H	m	Visina digestora
D	m	Promjer digestora
$V_{digestora}$	m^3	Volumen jednog digestora
$DSCR$		Omjer pokrića servisiranja duga
IRR	$\%$	Interna stopa povrata
NPV	kn	Neto sadašnja vrijednost

SAŽETAK

Zadnjih par godina dolaze do velikog izražaja problemi s gospodarenjem otpadom. S obzirom na to u ovom radu će biti predloženo jedno rješenje pomoću kojega se može riješiti problem kućanskog otpada (biološke komponente) grada Zagreba pomoću bioplinskog postrojenja sa poboljšanjem plina. U radu će biti objašnjen cijelokupan proces dobivanja biometana od biootpada. Prvo će biti objašnjene faze nastajanja bioplina (hidroliza, acidogeneza, acetogeneza i metanogeneza), te ukratko navedeni i objašnjeni parametri koju su značajni za neometanu proizvodnju bioplina kao što su temperatura, pH, tlak, itd. Nakon toga bit će nabrojane i objašnjene komponente bioplinskog postrojenja te načini na koji se dobiveni bioplin može pročistiti. Velika pažnja u ovom radu bit će posvećena postupcima poboljšavanja bioplina u svrhu povećavanja udjela metana na iznad 95% udjela u plinu tj. dobivanju biometana te će bit opisani mogući postupci za iskorištavanje dobivenog biometana. Za promatrani slučaj izabrano je da će se dobiveni biometan koristiti za pogon gradskih autobusa u Zagrebu. U radu će biti analizirane količine, tipovi i sastav dostupnih sirovina u gradu Zagrebu koje su pogodne za anaerobnu digestiju te će na temelju tih podataka biti izračunat i ukupni energetski potencijal koji se može ostvariti. Na temelju tih podataka dimenzionirati će se postrojenje koje je potrebno za obradu te količine supstrata tj. proizvodnju biometana i uz to će se prikazati i ekonomska isplativost postrojenja za različite slučajeve da bi se prikazala stabilnost investicije tj. provjere uvjeti pri kojima će investicija biti isplativa, a isto tako i kako će se ponašati ukoliko dođe do pada cijene. Na kraju rada je napravljena i analiza smanjenja emisija štetnih plinova tj. prikazan je povoljan utjecaj bioplinskog postrojenja na ekosustav.

Ključne riječi: biološka komponenta komunalnog otpada, anaerobna digestija, bioplinsko postrojenje, bioplin, poboljšavanje bioplina, biometan, iskorištavanje biometana, ekonomska isplativost, štetne emisije

SUMMARY

In the last couple of years waste disposal problems have become rather prominent. Regarding that this thesis will offer one solution to deal with the problem of household waste (biodegradable component) of the City of Zagreb by a biogas plant with biogas upgrading. The entire process of getting bio methane from bio waste will be explained in this thesis. The stages of getting biogas (hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis) will be explained first and the parameters which are key for the uninterrupted production of biogas such as temperature, pH pressure, etc. will be briefly stated and explained. After that the components of the biogas plant will be listed and explained together with the means by which the produced biogas can be purified. In this thesis great attention shall be given to ways of upgrading biogas to increase the methane share above 95% share in the gas that is to say getting biomethane, possible methods of the utilization of the produced biomethane will also be described. In this case the produced biomethane will be used to power the city buses in Zagreb. In this thesis, quantity, types and composition of the available raw materials in the City of Zagreb which are suitable for anaerobic digestion will be analysed and according to that data the complete achievable energy potential will be calculated. According to the data a plant which is needed to process that quantity of the substrates that is the production of biomethane will be dimensioned and the case study of the plant for different cases will be shown to present the stability of the investment that is to check the conditions by which the investment will be cost-effective and to show what will happen in case the prices drop. At the end of the thesis an analysis of the reduction of the greenhouse gasses emission has been made and a favourable effect of the biogas plant on the eco system has been shown.

Key words: biodegradable component of municipal solid waste, anaerobic digestion, biogas plant, biogas, biogas upgrading, biomethane, utilization of biomethane, case study, greenhouse gasses emissions

1. UVOD

Ulaskom u Europsku uniju obvezali smo se da ćemo prihvatiti i njihove legislative vezane za zbrinjavanje otpada, koje je Hrvatski sabor prihvatio 2013. tj. tada je donio odluku O PROGLAŠENJU ZAKONA O ODRŽIVOM GOSPODARENJU OTPADOM te je proglašen novi Zakon o Održivom gospodarenju otpadom. Ostalo je još podzakonskih aktova koje moramo usvojiti, ali oni imaju utjecaj na projekcije iza 2020. a to su:

- MSP 9- Sprečavanje nastajanja i smanjivanje količine komunalnog otpada
- MSP 10 - Povećanje količine odvojeno skupljenog i recikliranog komunalnog otpada
- MSP 12 - Spaljivanje metana na baklji
- MSP 13 - Smanjenje količine odloženog biorazgradivog komunalnog otpada
- MSP 14 - Proizvodnja goriva iz otpada i priprema otpada za korištenje u cementnoj industriji
- MSP 15 - Korištenje bioplina za proizvodnju električne energije i topline
- MSP 16 - Termička obrada komunalnog otpada i mulja iz postrojenja za obradu otpadnih voda [1]

Što se tiče drugih propisa vezanih za gospodarenje otpadom (strateško planski dokumenti, opći propisi za područje otpada, propisi za posebne kategorije otpada te ostali propisi važni za gospodarenje otpadom) detaljno su objašnjeni na <http://www.azo.hr/PropisiIzPodrucja>. Kada govorimo o zbrinjavanju otpada ima puno načina na koji se to može ostvariti, odlaganje na odlagalištima, pomoću mehaničke i biološke obrade, kompostiranje, spaljivanjem, anaerobnom digestijom itd., ovaj rad će biti baziran na tome da se pokaže jedan od tih postupaka, a to je anaerobna digestija pomoću koje se dobiva bioplin. Bioplin se proizvodi tokom anaerobne digestije organskih supstrata kao što je stajski izmet, kanalizacijski mulj, organski dio kućanskog otpada, industrijski biootpad, poljoprivredni usjev. Bioplin se isto tako proizvodi na odlagalištima komunalnog otpada. Što se tiče svjetske proizvodnje bioplina ona nije točno poznata, ali proizvodnja u Europskoj uniji je 2007. procijenjena na 69TWh te se svake godine sve više raste. Bioplin se uglavnom sastoji od metana i ugljikovog dioksida i može se iskorištavati kao obnovljivi izvor za izgaranje u CHP-u, za pogon vozila te za ubacivanje u plinsku mrežu. Proizvodnja i iskorištavanje ima nekoliko prednosti: to je obnovljivi izvor energije, smanjuje otpuštanje metana u atmosferu za razliku od klasičnog upravljanja stajskim

izmetom ili plin s odlagališta, može se koristiti kao zamjena za fosilna goriva, visoko kvalitetni digestat se može koristiti kao prihrana za biljke. Ovisno o krajnjoj upotrebi bioplina primjenjujemo različite tehnologije. Za neke primjene gdje je bitno imati visoku ogrjevnu vrijednost plina kao kada se koristi za pogon vozila ili za ubrizgavanje u plinsku mrežu, bioplin se mora poboljšavati. Energetski potencijal bioplina je proporcionalan sa udjelom metana te uklanjanjem ugljikovog dioksida iz bioplina se direktno povećava energetska vrijednost plina. Tehnologijama poboljšavanja bioplina smo privukli pažnju s obzirom na cijenu nafte i prirodnog plina te povećanim nivoom udjela obnovljivih izvora u proizvodnim kvotama mnogih država. Broj novih postrojenja raste iz dana u dan te je 2009. broj postrojenja za poboljšavanje bioplina bio oko 100. Proces poboljšanja bioplina pruža nove mogućnosti za njegovu primjenu tako da je postalo u moguće i da zamijeni prirodni plin, koji se znatno koristi u velikom broju zemalja. Međutim poboljšanje bioplina povećava troškove proizvodnje istog tog bioplina. S toga veoma je bitno optimizirati proces poboljšanja bioplina u smislu nisko-energetske potrošnje te visokog stupnja učinkovitosti što daje viski udio metana u poboljšanom bioplinu. Isto tako veoma je bitno minimizirati gubitke metana pri poboljšavanju bioplina, s obzirom da metan ima koeficijent emisije stakleničkih plinova 21 puta veći nego onaj koji ima ugljikov dioksid. To znači da otpušteni metan u vodi iz tehnologije ispiranja vodom ili u bilo kojoj drugoj tehnologiji treba biti minimiziran. Danas postoji nekoliko tehnologija za poboljšavanje bioplina, kao i za povećanje i iskorištavanje ugljikovog dioksida i one se konstantno poboljšavaju te se paralelno s njima razvijaju nove tehnologije za poboljšavanje bioplina. Taj razvoj, novih kao i postojećih tehnologija može smanjiti investicijske te operativne troškove. Daljnji razvoj može voditi i do drugih prednosti kao što je smanjenje emisije metana što je veoma bitno kako s ekonomskog tako i s ekološkog aspekta.

2. KOMUNALNI OTPAD

Porast količine komunalnog otpada bilježi se do 2008. godine, nakon čega slijedi pad prijavljenih količina. Ukupna količina proizvedenog komunalnog otpada u 2010. godini bila je za 6,5% manja u odnosu na prethodnu godinu, te za 9% manja nego u 2008. Prisutan trend smanjenja količina komunalnog otpada posljedica je gospodarske krize povećanja udjela vaganog otpada i drugih čimbenika. Dodatno u razdoblju od 2006. do 2009. godine bilježi se nešto ubrzanija dinamika sanacije divljih odlagališta uslijed čega su za to razdoblje prijavljene količine komunalnog otpada nešto veće od realnih. Prema prijavljenim podacima, u 2010. količina komunalnog otpada proizvedena po stanovniku RH (367 kg/stanovnik) još uvijek je znatno niža od prosjeka zemalja Europske unije (520 kg/stanovnik). Najveći udio u ukupnim količinama imaju Grad Zagreb i Splitsko – dalmatinska županija, dok je najmanji udio ukupno skupljenog komunalnog otpada prisutan u Požeško - slavonskoj i Međimurskoj županiji. Obuhvat stanovništva organiziranim skupljanjem komunalnog otpada iznosi 96%, te već od 2007. godine premašuje kvantitativni cilj od 90% obuhvata stanovništva organiziranim skupljanjem komunalnog otpada za 2015. godinu, koji je predviđen Strategijom gospodarenja otpadom RH[2]. U odnosu na prethodnu godinu udio odvojeno skupljenih vrsta iz komunalnog otpada je u porastu. Također se bilježi povećanje količina skupljenih putem reciklažnih dvorišta te u 2015. iznosi 397,51t[3]. Radi nesukladnosti u prijavi podataka za odvojeno skupljene posebne kategorije otpada, procjenjuje se da je količina odvojeno skupljenog otpada zasigurno veća od prijavljene. No, svakako je potrebno povećati udio odvojeno sakupljenih i oporabljenih vrsta otpada iz komunalnog otpada. Na odlagališta se još uvijek odloži najveći dio biorazgradivog otpada. U 2010. godini od ukupne količine proizvedenog biorazgradivog komunalnog otpada čak je 96% bilo upućeno na odlaganje [2]. Tvrtka IPZ Uniprojekt je 2006.g napravila elaborat o sastavu komunalnog otpada za područje 4 županije sjeverozapadne Hrvatske te su dobili rezultate dane u Tablica 1. Kao što se može vidjeti iz danih podataka udio biorazgradivog otpada iznosi 41.4% te se sastoji od vrtnog otpada, kuhinjskog otpada te drva (tekstil iako je većinom biorazgradiv i ima bioplinski potencijal nije uzeti ovdje u obzir pošto pri sastavu otpada nije zabilježeno odvojeni podaci za različite tipove tekstila pri tome se misli na tekstil od pamuka, svile, vune te ostalih prirodnih materijala, poliestera itd.). Količina ukupno sakupljenog otpada u gradu zagrebu 2014. iznosi 224.982,92t[3]

Tablica 1. Sastav komunalnog otpada

#	Komponenta	Udio u komunalnom otpadu[%]
1.	Guma	0,3
2.	Papir i karton	20,9
3.	Staklo	4
4.	Plastika	16,5
5.	Metal	2,9
6.	Drvo	0,9
7.	Kuhinjski otpad	33,6
8.	Vrtni otpad	7,8
9.	Tekstil	5,3
10.	Pelene	5
11.	Inertni	2,1
12.	Posebni otpad	0,7
	Suma	100

2.1 Klasifikacija komunalnog otpada

S obzirom ne to da je fokus ovog rada na proizvodnji bioplina iz komunalnog otpada, u ovom poglavlju će se detaljnije analizirati tj. navesti će se djelatnosti koje generiraju nama zanimljiv otpad. Prema Agenciji za zaštitu okoliša otpad je kategoriziran na način prikazan u Tablica 2:

Tablica 2. Kategorije otpada

01 00 00	Otpad koji nastaje kod istraživanja i kopanja ruda, iskopavanja i drobljenja kamena i od fizičkog i kemijskog obrađivanja ruda
02 00 00	Otpad iz poljodjelstva, vrtlarstva, proizvodnje vodenih kultura, šumarstva, lova i ribarstva, pripremanja hrane i prerade
03 00 00	Otpad od prerade drveta i proizvodnje ploča i namještaja, celuloze, papira i kartona
04 00 00	Otpad iz kožarske, krznarske i tekstilne industrije
05 00 00	Otpad od prerade nafte, pročišćavanja prirodnog plina i pirolitičke obrade ugljena
06 00 00	Otpad iz anorganskih kemijskih procesa
07 00 00	Otpad iz organskih kemijskih procesa
08 00 00	Otpad od proizvodnje, formulacija, prodaje i primjene premaza (boje, lakovi i staklasti emajli), ljepila, sredstva za brtvljenje i tiskarskih boja
09 00 00	Otpad iz fotografske industrije
10 00 00	Otpad iz termičkih procesa
11 00 00	Otpad koji potječe od kemijske površinske obrade i zaštite metala; hidrometalurgije ne željeznih metala
12 00 00	Otpad od oblikovanja i površinske fizičko-kemijske obrade metala i plastike
13 00 00	Otpadna ulja i otpad od tekućih goriva (osim jestivog ulja i otpada iz grupa 05, 12 i 19)
14 00 00	Otpadna organska otapala, rashladni i potisni mediji (osim 07 00 00 i 08 00 00)
15 00 00	Otpadna ambalaža; apsorbenzi, materijali za brisanje i upijanje, filtarski materijali i zaštitna odjeća koja nije specificirana na drugi način

16 00 00	Otpad koji nije drugdje specificiran u katalogu
17 00 00	Građevinski otpad i otpad od rušenja objekata (uključujući i otpad od iskapanja onečišćenog tla)
18 00 00	Otpad koji nastaje kod zaštite zdravlja ljudi i životinja i/ili srodnih istraživanja (isključujući otpad iz kuhinja i restorana koji ne potječe iz neposredne zdravstvene zaštite)
19 00 00	Otpad iz uređaja za obradu otpada, gradskih otpadnih voda i pripremu pitke vode i vode za industrijsku uporabu
20 00 00	Komunalni otpad (otpad iz domaćinstava, trgovine, zanatstva i slični otpad iz proizvodnih pogona i institucija), uključujući odvojeno prikupljene frakcije

Kategorije koje ćemo mi promatrati prikazane su u Tablica 3.

Tablica 3. Nama interesantne kategorije otpada[2]

02 00 00	Otpad iz poljodjelstva, vrtlarstva, proizvodnje vodenih kultura, šumarstva, lova, ribolova, pripremanja hrane i prerade
02 01	Otpad iz poljodjelstva, vrtlarstva, proizvodnje vodenih kultura, šumarstva, lova i ribarstva
02 02	Otpad od pripremanja i prerade mesa, ribe i drugih namirnica životinjskog podrijetla
02 03	Otpad od pripremanja i prerade voća, povrća, žitarica, jestivih ulja, kaka, kave, čaja i duhana; konzerviranja; proizvodnje kvasca i ekstrakata kvasca; pripreme i fermentacije melase
02 04	Otpad od proizvodnje šećera
02 05	Otpad iz mljekarske industrije
02 06	Otpad iz pekarske i slastičarske industrije
02 07	Otpad od proizvodnje alkoholnih i bezalkoholnih pića (isključujući kavu, čaj i kakao)
19 00 00	Otpad iz uređaja za obradu otpada, gradskih otpadnih voda i pripremu pitke vode i vode za industrijsku uporabu
19 05	Otpad od aerobne obrade krutog otpada
19 06	Otpad od anaerobne obrade otpada
20 00 00	Komunalni otpad
20 01	Odvojeno skupljeni sastojci (osim 15 01)
20 02	Otpad iz vrtova i parkova (uključujući otpad sa groblja)
20 03	Ostali komunalni otpad

Uz napomenu da se uzima samo biološka komponenta koja je pogodna za anaerobnu digestiju.

U Tablica 4. su prikazani razne vrste supstrata te postupci pogodni za njihovu obradu.

Tablica 4. Prikaz različitih tipova otpada te načina njihove prerade[4]

Vrsta otpada	Izgaranje	Kompostiranje	Anaerobna digestija
Tekuće gnojivo	Ne	Djelomično	Da
Kanalizacijski mulj	Djelomično	Djelomično	Da
Biootpad	Djelomično	Da	Da
Trava	Ne	Da	Da
Industrijske otpadne vode	Ne	Djelomično	Da
Otpadna mast	Djelomično	Ne	Da
Drvo	Da	Da	Ne
Izmet	Ne	Da	Da
Slama	Djelomično	Da	Djelomično

Tablica 5. Kategorije otpada[4]

Kategorija	Opis
Kategorija 1 - Crveni popis	<ul style="list-style-type: none"> Tijela bolesnih životinja, tijela, kućnih ljubimaca te specifičan otpad iz kuhinje te prehrambene industrije Jako veliki rizik Proizvodi nisu pogodni za korištenje u bioplinskom postrojenju.
Kategorija 2 - Žuti popis	<ul style="list-style-type: none"> Visoki rizik Neiskorišteni otpad iz klaonica, tekući stanjak, želudčani sadržaj, mlijeko. Proizvodi su dozvoljeni za korištenje uz posebnu dozvolu te nakon određene pred obrade (sterilizacija pod tlakom)
Kategorija 3 - Zeleni popis	<ul style="list-style-type: none"> Nizak rizik Klaonički otpad, otpad iz kuhinje te prehrambene industrije. Proizvodi su dozvoljeni za uporabu u bioplinskim postrojenjima nakon pred obrade (sterilizacije, pasterizacije).

U Tablica 6. Svojstva raznih sirovina pogodnih za anaerobnu digestiju prikazati će se neki osnovni supstrati te njihova svojstva koja su nam bitna za anaerobnu digestiju.

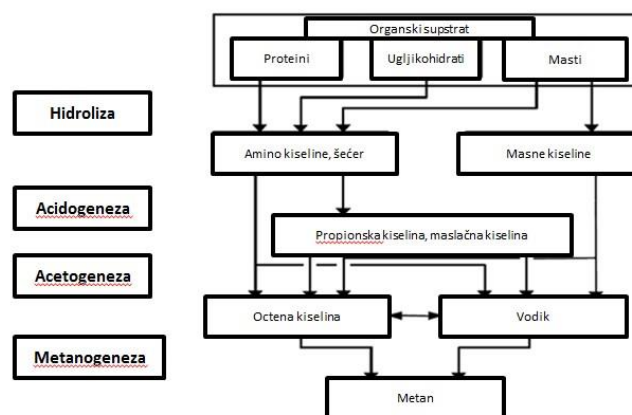
Tablica 6. Svojstva raznih sirovina pogodnih za anaerobnu digestiju

Supstrat	Udio suhe tvari [%]	Prinos bioplina [$m^3/t, FM$]	Udio metana [%]
Otpad iz prehrambene industrije			
Kaša od voće	3 – 5	250 – 540	63
Kaša od ostatak destilacije	3 – 8	400 – 450	62
Kaša od žitarica	5 – 8	80 – 100	63
Kaša od krumpira	5 – 16	250 – 800	55
Sušeni krumpir	85	500 – 600	55
Sprešani ostaci od uljarica	90	420 – 720	66
Pšenično brašno	86	540	58
Sjeme slada	90	580	55
Ostatak od pečenja	60 – 80	400 – 500	62

Proteini	4 – 6	50 – 140	58
Obrano mlijeko, suho	75	400 – 520	60
Sir	30	320	58
Otpad od proizvodnje pića			
Žitarice	20 – 25	180 – 300	60
Žitarice, suhe	90	550	62
Jabuke	22 – 40	420 – 510	68
Kaša od jabuke	2 – 5	420	60
Miješano voće	25 – 45	500 – 650	68
Ostatak od proizvodnje pića	8 – 12	50	55
Povrće, trave, zeleno povrće			
Otpad od miješanog povrća	5 – 20	300 – 400	62
Lišće	75 – 90	10 – 20	56
Zeleno povrće, sviježe	80	40 – 80	58
Travnata silaža	22 – 36	320 – 420	55
Silaža kukuruza	20 – 40	160 – 200	55
Rižina slama	25 – 50	320 – 450	50
Otpad s tržnica	8 - 20	250 – 450	60
Kućanski otpad te otpad iz kantina			
Miješani biootpad	35 – 75	200 – 420	62
Trava, otpada od zelenog povrća	25	180	56
Ostatci hrane	9 – 37	320 – 780	58
Predugo čuvani ostatci hrane	14 – 18	210 – 540	55
Suhi kruh	65 – 90	620 – 880	58
Miješana masnoća	80 – 95	1.100	66
Jaja	25	380 – 520	54
Nisko – masno mlijeko	8	560	55
Ulje za prženje i mast	50 – 70	600 – 750	62
Životinjski nusprodukti			
Klaonički otpad	●	320 – 600	●
Meso i koštano brašno	8 – 25	750 – 1.100	●
Životinjske masnoće	-	1.000	65
Krv	18	420	●
Crijevni sadržaj (svinjski)	-	60	55

3. ANAEROBNA DIGESTIJA

Bioplin nastaje razgradnjom organske tvari uz pomoć mikrobioloških organizama u procesu anaerobne digestije (AD). Kao što naziv kaže, ovaj proces se odvija bez prisustva kisika (O_2). AD je biokemijski proces u kojem se kompleksni organski spojevi razgrađuju djelovanjem različitih vrsta bakterija u anaerobnim uvjetima (bez prisustva kisika (O_2)). Anaerobna razgradnja prirodan je proces koji se svakodnevno događa u prirodi npr. u morskom sedimentu, u probavi preživača ili prilikom nastanka treseta. Kod bioplinskih postrojenja, rezultati AD procesa su bioplin i digestat. U slučajevima kada se za proces AD koristi homogena mješavina iz dvaju ili više različita supstrata, kao na primjer gnojnica i organski otpad iz prehrambene industrije, postupak se naziva kodigestija. Ukoliko se koristi za proizvodnju energije, proces anaerobne digestije provodi se u posebno konstruiranim digektorima. Gnojnica, stajski gnoj, ostaci iz poljoprivrede, organski otpad iz kućanstva, otpad iz prehrambene prerađivačke industrije, kanalizacijski mulj, itd., mogu poslužiti kao sirovina za anaerobnu digestiju. Ovisno o vrsti sirovine, vrijeme retencije (prosječno vrijeme zadržavanja supstrata u digektoru) varira od nekoliko sati do nekoliko tjedana. U poljoprivrednim digektorima vrijeme retencije najčešće je u rasponu od 60 do 120 dana. U konačnici, proces AD rezultira s dva proizvoda: bioplin i digestat. Bioplin je uglavnom sastavljen od metana (CH_4) i ugljikovog dioksida (CO_2). Može se iskoristiti za proizvodnju električne energije, toplinske energije i biogoriva (biometan). Digestat je razgrađena biomasa preostala nakon procesa anaerobne digestije. Digestat je odlično gnojivo s poboljšanim karakteristikama gnojidbe u odnosu na stajski gnoj. Neugodni mirisi su reducirani, a dostupnost nutrijenata za biljke je povećana. Anaerobna digestija se sastoji od četiri osnovne faze:

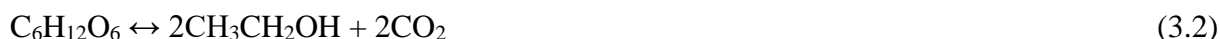


Slika 1. Koraci degradacije u procesu anaerobne digestije[5]

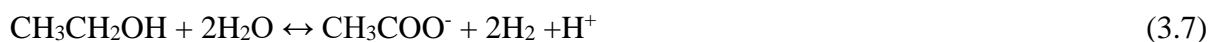
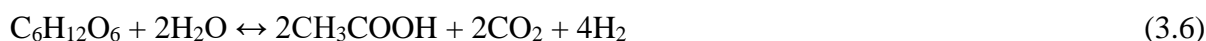
1. HIDROLIZA je teoretski prva faza AD tijekom koje se organska tvar razlaže na tekuće monomere i polimere tj. proteine, ugljikohidrate i masti te ih transformira u aminokiselinu, monosaharide te masne kiseline. Jednadžba (3.1) pokazuje primjer hidrolize gdje je organski otpad razložen u jednostavni šećer u ovom slučaju glukozu.



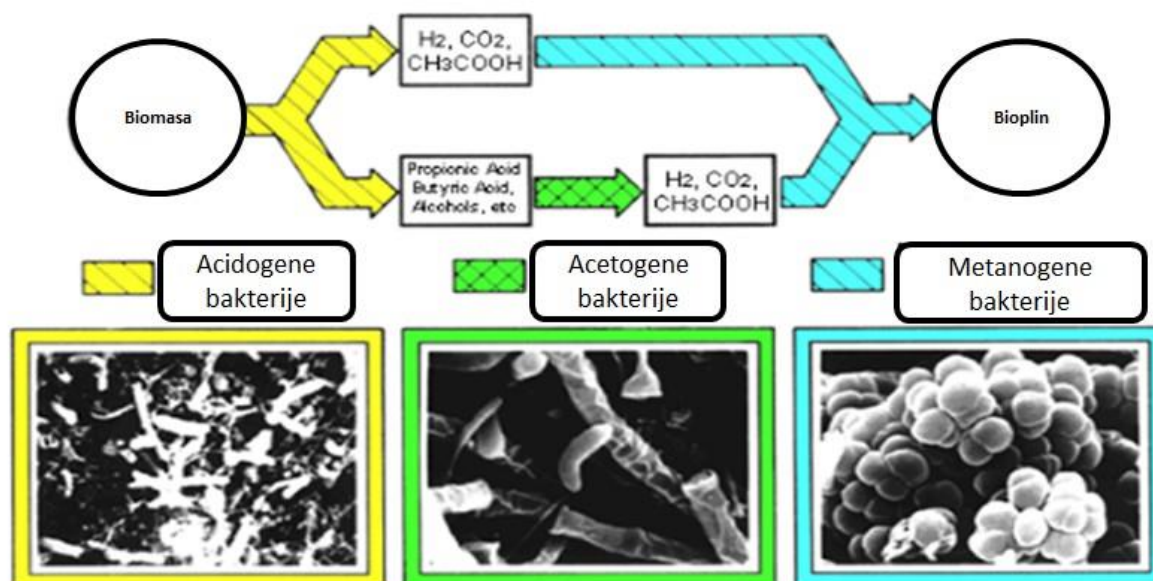
2. ACIDOGENEZA tu se pod djelovanjem acidogenih bakterija transformiraju molekule iz hidrolize u kratke lance hlapljivih kiselina, ketone, alkohole, vodik i ugljikov dioksid. Iz acidogeneze nastaju propionska kiselina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), maslačna kiselina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) te neke druge kiseline uz to nastaju još metanol (CH_3OH) i etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Od ovih produkata, vodik, ugljik dioksid, acetna kiselina direktno preskaču acidogenezu i iskorištavaju se u metanogenezi. Jednadžbe (3.2), (3.3) i (3.4). predstavljaju 3 tipične reakcije acidogeneze gdje se glukozu pretvara u etanol, propionsku i acetnu kiselinu.



3. ACETOGENEZA tu se ostatak acidogenih produkata kao npr. alkoholi, propionska kiselina transformiraju pomoću acedogenih bakterija u vodik, ugljični dioksid i octenu kiselinu. Vodik ima važnu sporednu ulogu u ovom procesu, s obzirom da će se reakcija pojaviti samo ukoliko je parcijalni tlak vodika dovoljno nizak da se termodinamički dogodi konverzija svih kiselina. Takovo smanjenje parcijalnog tlaka se izvodi pomoću bakterija koje koriste vodik te tako se smanjuje koncentracija vodika u digestoru i pokazatelj je ispravnosti. Jednadžba (3.5) prikazuje pretvorbu propionske kiseline u acetat, što je jedino moguće pri niskom parcijalnom tlaku vodika. Glukoza jednadžba (3.6) i etanol jednadžba (3.7) između ostalog je pretvorena u acetat tijekom treće faze anaerobne digestije.



4. METANOGENEZA u ovoj fazi je proizvodnja metana (CH_4) i ugljikovog dioksida (CO_2) je potaknuta aktivnošću metanogenih bakterija. 70 % metana (CH_4) nastaje iz acetata, dok ostalih 30% nastaje pretvorbom iz vodika i ugljičnog dioksida.



Slika 2. Shematski prikaz tijeka anaerobnog dobivanja metana te prikaz pojedinih bakterija[5]

3.1 Bitni parametri anaerobnog vrenja

3.1.1 Temperatura

Temperatura pri kojoj se odvija proces anaerobnog vrenja je jedna od osnovnih parametara, stoga su procesi anaerobnog vrenja podijeljeni prema temperaturi na:

- Psihrofilni proces anaerobnog vrenja kod kojega se karakteristična temperatura odvijanja procesa kreće u granicama od $+10^{\circ}C$ do $+20^{\circ}C$, a vrijeme zadržavanja supstrata u digestoru iznosi 90 dana.
- Mezofilni proces ima temperaturu anaerobnog procesa u granicama od $+20^{\circ}$ do $+45^{\circ}C$ a vrijeme zadržavanja supstrata u digestoru je od 10 do 30 dana

- Termofiln proces ima najvišu temperaturu procesa, od +50° do +60° s vremenom zadržavanja supstrata u digestoru od 10 dana

Vrijeme zadržavanja supstrata direktno utječe na veličinu digestorske posude. Stoga bi digestor za psihofilni proces imao oko tri puta veći volumen posude od onoga za mezofilni, a 9 puta veći od onoga za termofilni.

Temperatura procesa anaerobnog vrenja utječe i na aktivnost metanogenih bakterija koje prestaju biti aktivne na temperaturi ispod +3°C.

Stabilnost temperature je ključna za proces anaerobne digestije. Radna temperatura se odabire prema vrsti supstrata, a neophodna temperatura se održava putem podnih ili zidnih sustava grijanja unutar digestora..

Suvremena postrojenja za proizvodnju bioplina većinom rade na termofilnim temperaturama zbog toga što ima brojne prednosti u odnosu na procese koji se odvijaju na mezofilnim i psihofilnim temperaturama:

- učinkovito uništenje patogena
- viša stopa rasta metanogenih bakterija na višim temperaturama
- kraće vrijeme digestije, što proces čini bržim i učinkovitijim
- poboljšana razgradnja i iskoristivost hranjivih tvari iz supstrata
- bolja razgradnja krutih tvari i iskoristivost supstrata
- bolja mogućnost razdvajanja tekuće i krute frakcije supstrata

Nedostaci pri termofilnim temperaturama očituju se u:

- većem stupnju neravnoteže
- većoj potrošnji energije radi postizanja većih temperatura zagrijavanjem
- većem riziku od inhibicije amonijakom

Viskozitet supstrata je obrnuto proporcionalan temperaturi. Temperaturu procesa važno je održati konstantnom jer promjene (variranja) temperature negativno utječu na proizvodnju bioplina.

3.1.2 pH-vrijednost

pH vrijednost supstrata značajno utječe na razvoj i rast metanogenih mikroorganizama. Nastanak metana odvija se u relativno malom području pH vrijednosti od pH 5,5 do 8,5 dok su

za acidogene bakterije češće optimalne niže vrijednosti pH-a. Optimalne pH vrijednosti za mezofilnu digestiju su u području od pH 6,5 do 8, a do inhibicije procesa dolazi ako pH vrijednost padne ispod pH 6 ili poraste iznad 8,3. Topivost ugljikovog dioksida u vodi opada s povećanjem temperature pa je pH vrijednost u termofilnim digestorima veća nego u mezofilnim digestorima, budući da otopljeni ugljikov dioksid u reakciji s vodom stvara ugljičnu kiselinu. Ukoliko bi došlo do promjene koncentracije bilo kiselih bilo lužnatih spojeva, bikarbonatni pufери bi spriječili promjenu pH vrijednosti do određene razine, a kada se iscrpi kapacitet puferskog sustava, dolazi do velikih promjena pH vrijednosti, što dovodi do potpune inhibicije procesa digestije. pH vrijednost se ne koristi kao jedini indikator za praćenje procesa, već se uz njega uvijek promatraju i drugi parametri.

3.1.3 Atmosfera bez kisika

Atmosfera bez kisika je osnovni uvjet za postojanje procesa anaerobnog vrenja, jer se samo u atmosferi bez kisika mogu razvijati i djelovati metanogeni bakterije. Ovakva atmosfera u digestoru se postiže dobrim brtvljenjem posude digestora i njenih priključnih cijevi i armature. Proces dobivanja bioplina u digestoru je u početku aeroban i odvija se uz prisustvo kisika i aerobnih bakterija. Kada one potroše kisik počinje proces anaerobnog vrenja.

3.1.4 Tlak u digestoru

Pretlaka u digestoru je bitan za razvoj bakterija i se u granicama od 25 do 50 mbar.

3.1.5 Supstrati

Potencijal nastanka metana pojedinog supstrata važan je faktor za vrednovanje supstrata za anaerobnu digestiju. Recimo stajski gnoj ima mali metanogeni potencijal te zbog toga se stajski gnoj rijetko digestira samostalno već se miješa sa supstratima koji imaju velik metanogeni potencijal.

3.1.6 Omjer ugljika i dušika u supstratu

Za normalnu aktivnost metanogenih bakterija bitan je omjer ugljika i dušika u biomasi koja se koristi u procesu. On bi se trebao kretati od 25:1 do 35:1, a idealan omjer je 30:1 u korist ugljika zbog toga što metanogene bakterije 30 puta brže troše ugljik od dušika. Sretna okolnost je što organski materijali koji digestiraju imaju već prirodno ugrađen taj omjer ugljika prema dušiku. Povoljan omjer ugljika prema dušiku se dobije i stalnim miješanjem supstrata u digestoru, ali i stalnim dodavanjem novoga supstrata u digestor.

3.1.7 Amonijak

Amonijak je važna hranjiva tvar i ima značajnu funkciju u procesu anaerobne digestije. Glavni izvor amonijaka u procesu anaerobne su bjelančevine. Previsoka koncentracija amonijaka, može potpuno zaustaviti proces digestije. Kako bi se spriječio inhibitorni učinak, koncentraciju amonijaka u smjesi supstrata treba održavati ispod 80 mg/l te je koncentracija slobodnog amonijaka direktno proporcionalna temperaturi te je stoga rizik inhibicije amonijakom veći kod termofilnih procesa nego kod mezofilnih, a razlog zbog čega dolazi do toga je što je za inhibiciju amonijakom odgovoran neionizirani oblik amonijaka.

3.1.8 Veličina i vrsta organskog materijala

Organski materijal koji se dovodi u digestor trebao bi biti što manji kako bi se proces anaerobnog vrenja mogao odvijati u normalnom toku, jer je za vrijeme trajanja hidrolize bitna veličina čestica biomase. Dužina trajanja hidrolize povlači za sobom veličinu digestora, tako da za dulje trajanje te faze digestor mora biti većih dimenzija.

3.1.9 Vrijeme hidrauličke retencije

Vrijeme hidraulične retencije je prosječni vremenski interval zadržavanja supstrata u digestoru te je on važan parametar za dimenzioniranje digestora. VHR je u korelaciji s volumenom digestora VR i volumenom supstrata V unesenog u jedinici vremena, a može se izračunati prema sljedećoj jednadžbi:

$$VHR = V_R/V \quad (3.11)$$

VHR - vrijeme hidraulične retencije (dan)

VR - volumen digestora (m³)

V - volumen supstrata unesenog u jedinici vremena (m³/d)

Vrijeme zadržavanja sadržaja u digestoru mora biti dovoljno dugo kako bi se osiguralo da je količina bakterija iznesenih obrađenim ostatkom digestatom manja od novonastalih bakterija koje se nalaze u dijelu supstrata koji ostaje u digestoru. Vrijeme uz navedeno ovisi i o tome da li digestor ima razdvojene faze anaerobnog vrenja u više digestorskih posuda.

3.1.10 Omjer suhe tvari i vode u materijalu koji se digestira

Ovisno o vrsti organske materije učešće organske materije u vodenoj otopini treba se kretati od 6% do 12%. U svim fazama anaerobnog vrenja, a naročito u fazi hidrolize vrlo je važan sadržaj vode supstrata podvrgnutog anaerobnom vrenju. Ako je vode premalo tada se

usporava rad metanogenih bakterija, a ako je vode previše javlja se problem razgradnje organske materije.

3.1.11 Sadržaj organske tvari u digestoru

Izbor sustava za digestiju (veličina i tip digestora) temelji se na kompromisu između maksimalnog prinosa bioplina i opravdanog ulaganja u postrojenje. U tom je smislu unos organske tvari važan radni parametar, koji prikazuje koliko se suhe organske tvari može i unesti u digestor, po volumenu u jedinici vremena, što je iskazano u sljedećoj jednadžbi [6].

$$BR = (m \cdot c) / V_R \quad (3.12)$$

BR - unos organske tvari ($\text{kg/d} \cdot \text{m}^3$)

m - masa supstrata unošena po jedinici vremena (kg/d)

c - sadržaj organske tvari (%)

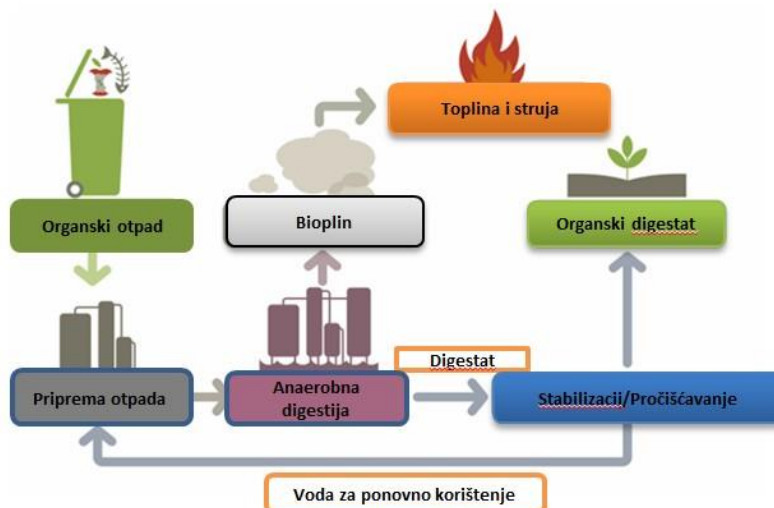
V_R - volumen digestora (m^3)

4. BIOPLINSKO POSTROJENJE TE NJEGOVE KOMPONENTE

Bioplinsko postrojenje je složena instalacija koja se sastoji od širokog spektra elemenata. Izgled postrojenja jako ovisi o vrsti i količini sirovine koja će se koristiti za proizvodnju bioplina. Budući da sirovina prikladna za digestiju u bioplinskim postrojenjima dolazi u mnoštvu različitih oblika različitog porijekla, samim time postoje različite tehnike za preradu pojedinih vrsta sirovina i različite konstrukcije digestora i različiti sustavi radnog procesa, odnosno funkcioniranja sustava. Pored toga, ovisno o tipu, veličini i radnim uvjetima procesa pojedinog bioplinskog postrojenja moguće je implementirati i različite tehnologije za kondicioniranje, skladištenje i korištenje bioplina. Skladištenje i korištenje digestata prvenstveno je orijentirano na korištenje digestata kao gnojiva i neophodne su mjere zaštite okoliša koje se odnose na digestat. Granica između mokre i suhe digestije određuje se prema pogodnosti za pumpanje sirovine. Sadržaj suhe tvari iznad 15% nam kazuje da materijal nije pogodan za pumpanje i u tom se slučaju AD definira kao suha digestija. Direktno dodavanje relativno suhe sirovine (poput kukuruzne silaže) u digestor povećava udio suhe tvari u mješavini sirovine i u ukoliko se želi voditi mokar proces vođenja proizvodnje bioplina potrebno je u mješavinu dodavati vodu.

Proces proizvodnje bioplina u bioplinskim postrojenjima obično se odvija u četiri faze:

1. Transport, isporuka, skladištenje i prethodna obrada sirovine
2. Proizvodnja bioplina (AD)
3. Skladištenje digestata
4. Uporaba i/ili skladištenje bioplina



Slika 3. Shema anaerobne digestije[7]

4.1 Vrste bioplinskih postrojenja

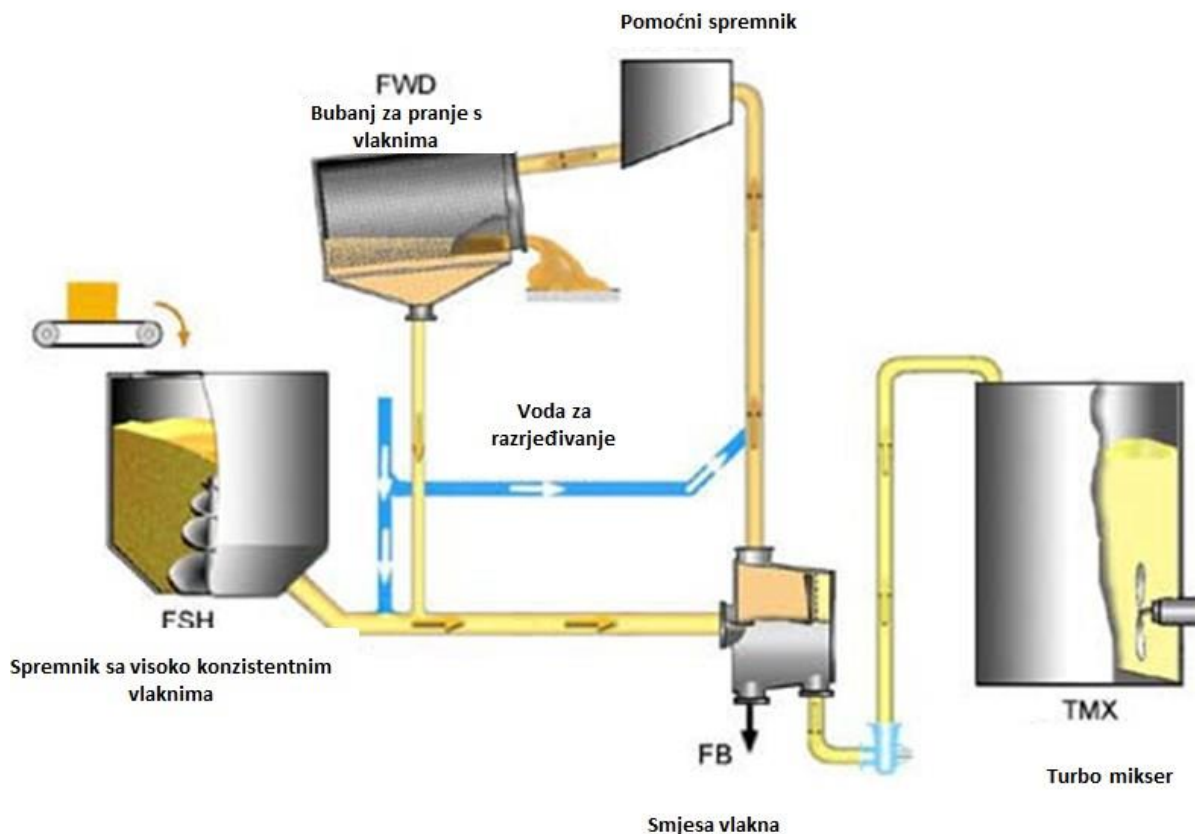
4.1.1 Mokri postupak

Pod mokri postupak spadaju procesi u kojima je u digestoru manje od 12% krute suspendirane tvari. S obzirom na to da se količina krute tvari u digestoru može regulirati dodavanjem vode, koja je najčešće ona voda koja se dobiva iz procesa digestije, mokri postupak anaerobne digestije je visoko fleksibilan za različite oblike organskog otpada sa velikim spektrom udjela suhe tvari u supstratu. Prema tome, mokri postupak anaerobne digestije ne da može tretirati samo one organske ostatke s obzirom na njihov niski udio vlage i slabu strukturu nego i one ostatke koji imaju udio suhe tvari veoma visok kao npr. stajski gnoj ili komunalni otpad[8].

S obzirom na to, mokri postupak anaerobne digestije ima široku primjenu:

- Kodigestija organskih ostataka sa stajskim gnojem
- Kodigestija organskih ostataka sa otpadnim muljem
- Postrojenja za anaerobnu digestiju sa različitim supstratima

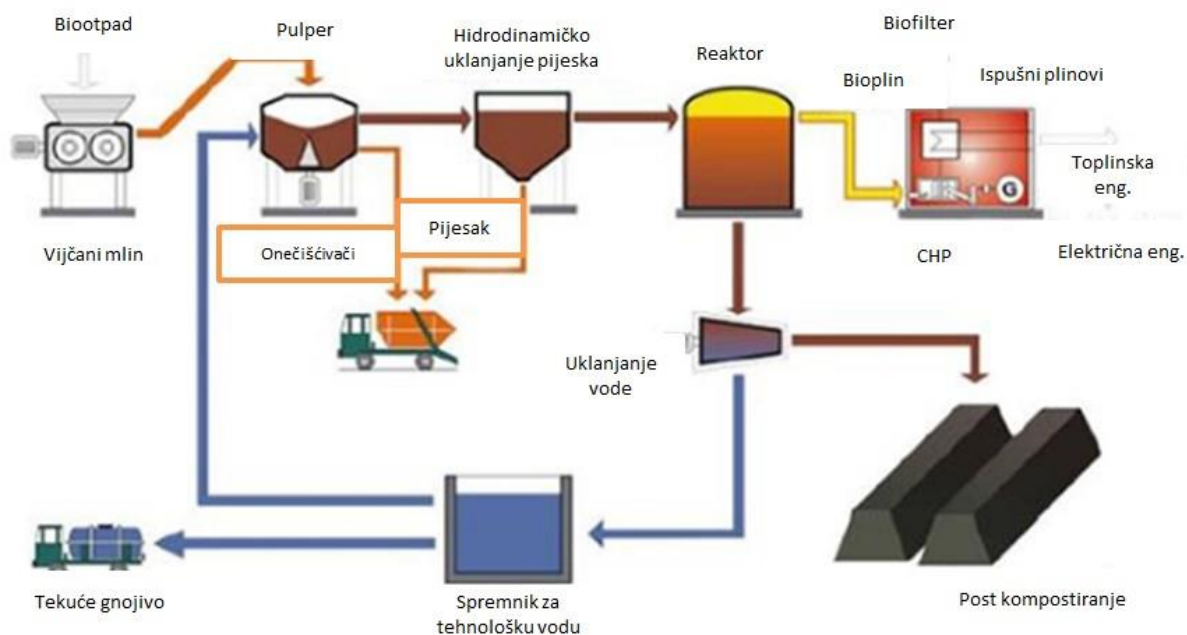
Postoje različiti tipovi pred obrade u mokrim postupcima na tržištu npr. mlinovi sa čekićima, pulper sistem Slika 4., uklanjanje pijeska da se omogući mokri postupak anaerobne digestije.



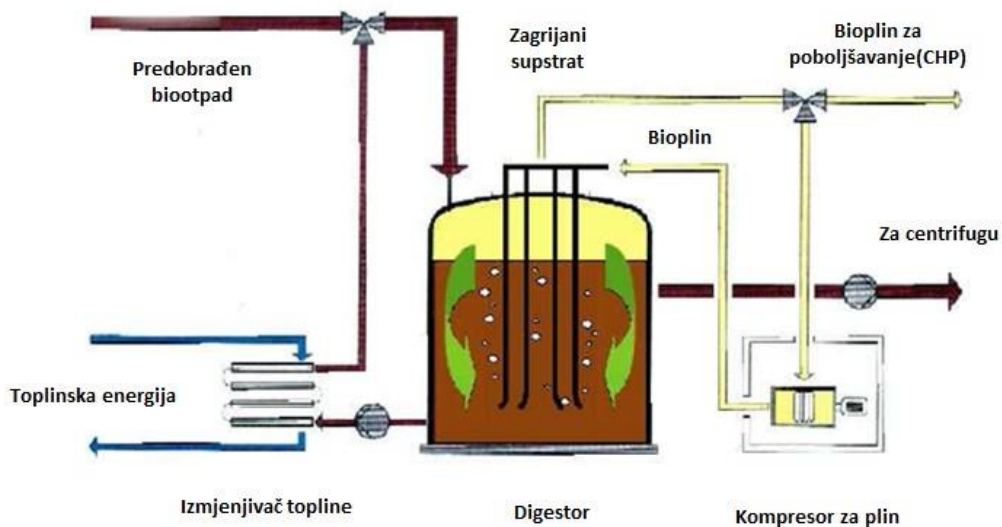
Slika 4. Pulper sistem[9]

Pažnja se treba obratiti i na odabir sistema pred obrade s obzirom na fleksibilnost i učinkovitost. Nadalje moramo obratiti posebnu pažnju na uklanjanje pijeska da izbjegnemo poteškoće sa sedimentacijom na dnu spremnika. Učinkovito uklanjanje nečistoća prije postupka same anaerobne digestije nije samo stvar visoko stabilnog procesa, nego uz to smanjuje oštećenja opreme u nadolazećim procesima Slika 5. Proces anaerobne digestije se može odvijati kao jedno fazni (Slika 6.) ili više fazni proces. Vrijeme retencije je između 15 - 30 dana. U jedno faznom procesu digestije, sva 4 procesa anaerobne digestije (hidroliza, acidogeneza, acedogeneza i metanogeneza) se odvijaju u jednom reaktoru istovremeno. Ova vrsta postrojenja ima prednost što je jednostavnija i lakša za vođenje te zahtijeva relativno niske investicijske troškove, dok s druge strane manje je dobivenog bioplina u usporedbi s više faznim procesom[8]. Dobiveni digestat uobičajeno ima udio suhe tvari ispod 5%. U slučaju da su postrojenja smještena izvan urbane sredine digestat se može koristiti kao tekuće gnojivo za prihranjivanje polja, ukoliko je postrojenje smješteno u urbanoj sredini digestat ide na post obradu tj., povećava se udio suhe tvari do 30% recimo pomoću centrifugalnih ili tlačnih preša. Da bismo postigli visoko kvalitetni kompost moramo dobiveni digestat obraditi tj. sanirati, a to se može postići ili pasterizacijom

organske tvari pri 70°C na 1 sat ili za krutu fazu visokim temperaturama u kompostnom koraku pri 55°C u trajanju od 14 dana.



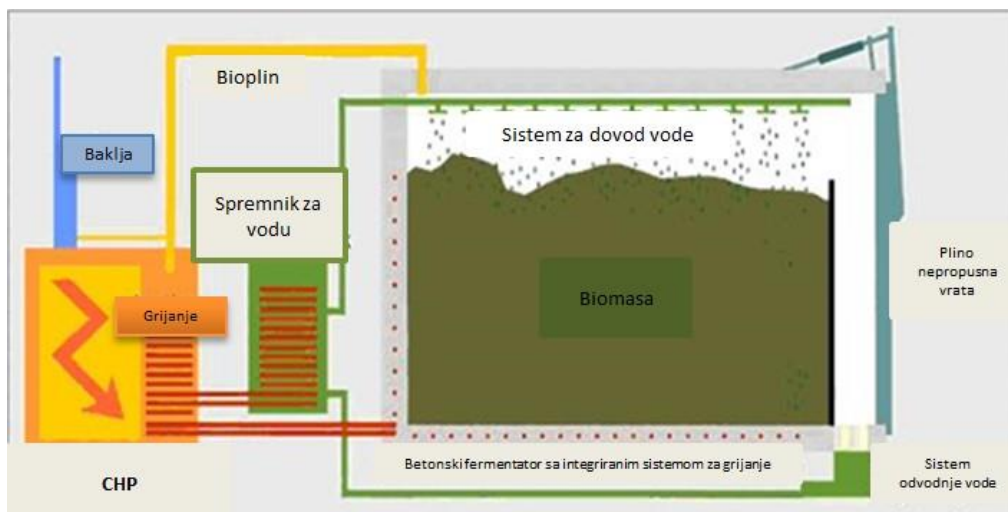
Slika 5. Shema mokrog postupka[8]



Slika 6. Shema jedno fazni procesa[8]

4.1.2 Postupak suhe digestije

Postupak suhe digestije za razliku od mokre konstruiran je za proizvodnju bioplina iz suhe tvari (otpada), koji sadrži štetne tvari Slika 7. Postupak suhe digestije je dobar za organsku frakciju komunalnog otpada, odvojeno sakupljeni organski otpad te zeleni otpad ili suhi dio poljoprivrednih proizvoda.



Slika 7. Shema suhe fermentacije[10]

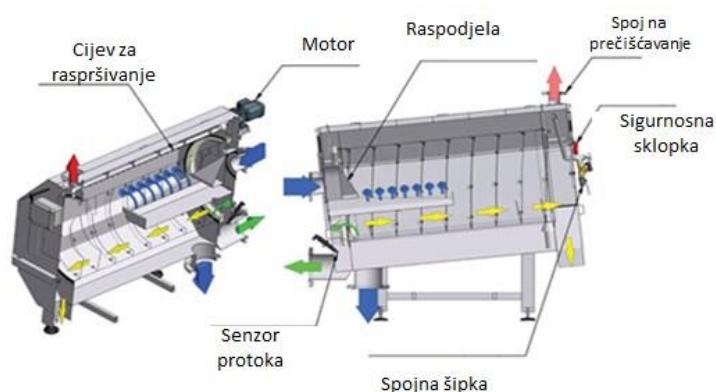
Digestor je zatvoren sa plino nepropusnim vratima i nakon vremena retencije od 3-4 tjedna, digestor se prazni sa utovarivačem Slika 8. Da bi se održala konstantna proizvodnja bioplina potrebno je imati najmanje 3 digestora u seriji. Serijski proces je karakteriziran sa visokom tolerancijom na onečišćenja. U ovoj metodi pumpe i agitatori nisu u kontaktu sa materijalom i samim time proces je veoma robustan i pouzdan u radu te nije potrebna posebna pred obrada otpada zbog toga što proces nije u doticaju sa onečišćivačima. Robusnost procesa nam omogućuje i niske troškove pogona i održavanja.



Slika 8. Utovarivač[11]

Da bi se proces neometano odvijao, potrebno je recirkulirati sa malom količinom digestata samo da bi se prenijeli potrebni mikroorganizmi nazad u digestor. Tokom vremena retencije mješavina otpada i digestata se polako procjeđuje, što ubrzava proizvodnju bioplina, procijeđena tekućina se upumpava u tank sljedećeg digestora, te tada struji kroz otpada prije nego se ponovno prepumpa u tank za procjeđivanje. Za suhi serijski proces je potreban

specijalni zaštitni sistem za ispiranje sa ispušnim plinovima da bi se izbjegla eksplozivna atmosfera kada se otvaraju ili zatvaraju vrata digestora. Korištenjem ispušnih plinova da se zamjeni bioplin ili zrak u unutrašnjosti digestora, sprječava se eksplozivna atmosfera. Fermentacija u serijskim postrojenjima može raditi pri mezofilnim uvjetima (38°C - 40°C) ili termofilnim uvjetima (50°C - 55°C). Sistem grijanja je integriran u podove i stjenke pojedinog digestora da se osigura tražena temperatura. Termofilni proces osigurava veću proizvodnju bioplina s obzirom na bržu razgradnju organske materije, te u termofilnom procesu otpad može biti dezinficiran unutar digestora[12]. Digestat sadrži 35-40% suhe tvari i prikladan je za kompostiranje bez mehaničke obrade, onečišćenja kao što su kamenje i plastika mogu se jednostavno ukloniti nakon kompostiranja korištenjem drum screena Slika 9. Suha fermentacije pokazuje se uspješnom već dugi niz godina te se primjenjuje u brojnim zemljama.



Slika 9. Drum screen[13]

4.2 Komponente bioplinskog postrojenja

4.2.1 Skladištenje

Sirovina se skladišti prvenstveno radi kompenzacije sezonskih fluktuacija u opskrbi sirovinom. Skladištenje se može koristiti i za miješanje različitih sirovina radi kontinuirane primjene u digestoru. Vrsta skladišnih kapaciteta ovisi o sirovini. Skladišta se uglavnom mogu klasificirati kao bunker silosi za čvrstu sirovinu (primjerice kukuruzna silaža) i spremnici ili posude za skladištenje za tekuću sirovinu (primjerice goveđi gnoj). Bunker silosi obično imaju kapacitet za skladištenje sirovine na period od godine dana, a u spremnicima se tekuća sirovina skladišti na nekoliko dana. Dimenzioniranje kapaciteta za skladištenje temelji se na količinama namijenjenim za skladištenje, intervalima dostave te dnevnim količinama koje se unose u digestor. Imamo dvije vrste spremnika: spremnike za skladištenje tekuće sirovine te bunker silose za skladištenje krute sirovine.

4.2.2 Kondicioniranje i dezinfekcija

Ukoliko se koristi industrijski i komunalni otpad kao supstrat, na snagu stupaju nacionalni i EU pravni okvir koji opisuje organski otpad, a najčešće ograničava rasipanje po zemljištu. Pored toga, otpad životinjskog porijekla poput otpada iz pripreme i konzumiranja hrane te masni ostaci klaoničkog otpada i restorana moraju ispuniti EU standard za higijenu te se držati sat vremena na temperaturi od 70°C, kako je to propisano u EU regulativi 1774/2002. Ova regulativa zajedno s nekim nacionalnim zakonima poput Uredbe o biootpadu opisuje procedure kako rukovati sa sirovinom i materijalom nakon digestije u pogledu hranjivih tvari, zagađivača i patogena. Kako bi se ublažio utjecaj zakonodavstva, veća se bioplinska postrojenja i kompostane za digestiju biootpada udružuju u udruge za certifikaciju kvalitete koja uspostavlja sustav samokontrole kod pročišćavanja. U Hrvatskoj je zabranjeno koristiti materijale životinjskih nusproizvoda kategorije 1 za proizvodnju bioplina. U objektima za proizvodnju bioplina ili komposta smiju se prerađivati samo sljedeći nusproizvodi životinjskog podrijetla: (a) materijal Kategorije 2, ako je prerađen metodom 1 u objektu za preradu materijala Kategorije 2; (b) stajski gnoj i sadržaj probavnog trakta; i (c) materijal Kategorije 3. Nusproizvodi životinjskog podrijetla namijenjeni za proizvodnju bioplina ili komposta moraju biti stavljeni u tehnološki proces što prije nakon dopreme sve je detaljnije prikazano u Tablica 5. Do prerade dopremljeni nusproizvodi se moraju uskladištiti na način propisan Pravilnikom o načinu postupanja s nusproizvodima životinjskog porijekla (Narodne novine 56/06). Potrebna pred obrada je alkalna hidroliza tj. proces u kojem se kompleksne molekule hidroliziraju na osnovne komponente, dodatkom vode pri pH većem od 7. Ovaj proces, koji je odobren od Europske komisije Regulativom 92/2005/EC, smatra se izrazito važnim prilikom razaranja velikih proteinskih lanaca.

Kao pred obrada, provodi se pasterizacija tj. proces uništavanja vegetativnih formi mikroorganizama uz istovremenu inaktivaciju enzima u materijalu koji se pasterizira. Definira se kao primjena relativno kratkog izlaganja materijala srednje visokoj temperaturi radi redukcije broja živih mikroorganizama i uklanjanja ljudskih patogena. Pasterizacija se uobičajeno provodi na temperaturi od 63°C tijekom 30 minuta ili zagrijavanjem na 71°C tijekom 15 sekundi, nakon čega slijedi naglo hlađenje do temperature skladištenja od 10°C..

Kao pred obrada, provodi se sterilizacija tj. postupak uklanjanja ili uništavanja bilo kojeg oblika života, s različitih materijala, objekata ili sredine. Sterilizacija se provodi u autoklavi pri temperaturi od 121°C i tlaku od 103kPa. Čvrsti materijali se učinkovito steriliziraju na 121°C tijekom najmanje 15 minuta ili na temperaturi od 134°C tijekom 3 minute. Pravilno izvođenje

postupka deaktivirati će sve gljivice, bakterije, viruse, kao i spore bakterija, koje mogu biti vrlo otporne.

Ostaci fermentacije i kompost moraju udovoljiti sljedeće uvjete:

Salmonella: odsutna u 25 g: $n = 5$, $c = 0$, $m = 0$, $M = 0$

Enterobacteriaceae: $n = 5$, $c = 2$, $m = 10$, $M = 300$ u 1 g gdje je:

n = broj uzoraka za testiranje

m = granična vrijednost za broj bakterija; smatra se da je rezultat zadovoljavajući ako u svim uzorcima broj bakterija nije veći od m

M = maksimalna vrijednost za broj bakterija; smatra se da rezultat nije zadovoljavajući ako je u jednom ili više uzoraka broj bakterija jednak ili veći od M

c = broj uzoraka u kojima broj bakterija može biti između m i M , a uzorak se još uvijek smatra prihvatljivim ako je broj bakterija u drugim uzorcima jednak ili manji od m .

Ukoliko se za supstrat koristi otpadni mulj kod pročišćavanja otpadnih voda, korištenje ostatka nakon fermentacije mora udovoljiti Zakon o gnojivima i poboljšivačima tla (Narodne novine 163/03 i 40/07) te ostalim vezanim zakonima koji opisuju rasipanje materijala nakon digestije po zemljištu. Miješanje otpadnog mulja sa stajskim gnojem ili energetske usjevima, može smanjiti kvalitetu dobivenog komposta pa čak i spriječiti njegovo iskorištavanje u obliku gnojiva ili poboljšivača tla[14], a prema pravilniku PRAVILNIK O USLOVIMA ZA PRERADU BIOOTPADATA I KRITERIJUMIMA ZA ODREĐIVANJE KVALITETA PRODUKATA ORGANSKOG RECIKLIRANJA IZ BIOOTPADATA[15].

Tablica 7. Prilog 2 [15]

Parametri	Jedinica	Referentna metoda mjerenja	Analiza za deklaraciju
Uzrokovanje		MEST EN 12579	
pH		MEST EN 13037	X
Električna provodljivost	mS/m	MEST EN 13038	X
Voda	% suhe tvari	MEST EN 13040	X
Organska masa	% suhe tvari	MEST EN 13039/12289	X
Ukupni organski dušik (N i NH ₃)	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13654 1. I 2. dio	X
Fosfor kao P ₂ O ₅	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	X
Kalij kao K ₂ O	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	X
NO ₃ -N rastvoren	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	
NH ₄ - N rastvoren	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	
Raspodjela veličine čestica		MEST EN 15428	
Sadržaj sjemena i vegetativnih reproduktivnih dijelova korova			
Neželjene primjese	% suhe tvari		
Pb	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	
Cd	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	

Cr	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	
Cu	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	
Ni	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	
Hg	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	
Zn	mg/kg suhe tvari	MEST EN 13650	
Nema salmonele	25g suhe tvari	CEN/TC 3080 WI prEN 15215-1, prEN 15215-2, prEN 15215-3	
Nema enterobakterija ili E. Coli	E. Coli: n=5; c=1; m=1000		

U Prilogu 2 tabela 2. i tabela 3. su zadane učestalosti i količina potrebnih uzoraka na godišnjoj razni.

Tablica 8. Tablica prema Prilogu 2 [15]

Uzrokovanje digestata		
Tabela 2.		
	Digestat: < 20% suhe tvari	Digestat: > 20% suhe tvari
Homogenizacija	Reprezentativnost uzorka mora se osigurati miješanjem ili drugim pouzdanim mjerama homogenizacije	Reprezentativnost uzorka postiže se ravnomjernim uzimanjem pojedinih uzoraka
Broj pojedinačnih uzoraka	Do 1000 m ³ – 10 1000 – 3000m ³ – 20 3000 – 5000m ³ – 30 Više od 5000 m ³ – 40	Broj mjesta u kojima su uzeti uzorci: ne manje od 12 niti više od 30
Veličina pojedinačnih uzoraka	najmanje 0,5l	
Godišnja učestalost uzrokovanja prema godišnjem kapacitetu postrojenja za organsko recikliranje		
Tabela 3.		
Godišnji kapacitet postrojenja	Broj analiza	
<2000t	2	
>2000<4000t	3	
>4000t	4	
Učestalost analize u prvoj godini rada postrojenja za organsko recikliranje u zavisnosti od godišnje količine se izračunava po sljedećoj formuli		
Godišnji broj analiza=godišnja količina materijala/10000(t)+1		
Napomena: godišnji broj analiza ne može biti veći od 12		

Kondicioniranje sirovine utječe na tijek i učinkovitost AD procesa. Sirovina se kondicionira radi ispunjenja preduvjeta sanacije, ali i radi poboljšanja razgradivosti. Kondicioniranje sirovine daje mogućnost optimizacije procesa, povećava stopu razgradnje i prinos bioplina. Postoji nekoliko mogućnosti za kondicioniranje sirovine i optimiziranje organskog punjena postrojenja poput mehaničkog usitnjavanja, procesa dezintegracije (primjenjuje se kod tretiranja otpadnih voda), hidrolize, itd.

4.2.3 Sustav punjenja

Nakon skladištenja i kondicioniranja te dezinfekcije, sirovina se puni u digsetor. Tehnika punjenja ovisi o vrsti supstrata i njegovoj pogodnosti za pumpanje. S mikrobiološkog stajališta, idealna situacija za stabilan proces anaerobne digestije je kontinuirano dopremanje supstrata u digsetor. Ovisno o količini suhe tvari u supstratu koji se ubacuje u digsetor biramo način punjenja.

4.2.4 Digestor

Digestor je centralni dio bioplinskog postrojenja, on mora biti zrako nepropustan kako bi u njemu moglo doći do anaerobnih uvjeta u kojima se odvijaju proces metanogeneze. U digsetor ulazi supstrat od kojega proizvodimo bioplin, a izlazi digestat koji kasnije ovisno o kvaliteti možemo koristiti za obogaćivanje zemlje. Digestor mora biti toplinski izolirani i grijani. Izrađeni su od cigle, čelika ili betona te mogu biti smješteni ispod ili iznad zemlje, a imaju izgled silosa. Razlikujemo dva tipa digestora:

4.2.4.1 Digestor kontinuiranog tipa

Kod digestora kontinuiranog tipa imamo konstantno punjenje sirovine u digsetor. Materijal prolazi kroz digsetor ili mehanički ili pritiskom novo stavljenog supstrata koji fermentirani materijal istiskuje prema van. Ova vrsta digsetor proizvodi bioplin bez prekida za punjenje novom sirovinom i pražnjenje fermentiranog ostatka. Kontinuirani digsetori proizvode stalnu i predvidljivu količinu bioplina i digestata. Razlikujemo tri osnovna tipa kontinuiranih digestora: vertikalni, horizontalni i sustav s više spremnika.

4.2.4.2 Digestor obročnog tipa

U digsetoru obročnog tipa sirovina se puni odjednom te se ostavi da fermentira i nakon toga se kompletno uklanja te se ponovno puni potpuno novim supstratom, to je najjednostavniji tip digestora te se najčešće koristi u procesu suhe digestije. Kapacitet im varira od 2.000 do 50.000 tona godišnje te proces ne sadrži miješalice s obzirom da suhi postupak ne zahtijeva miješanje supstrata tokom procesa fermentacije. Cijeli proces mora biti grijan te je grijanje osiguran putem sustava podnog grijanja te grijača u stjenkama digestora.

4.2.5 Grijanje digestora

Konstantna temperatura jedan je od najvažnijih uvjeta za stabilan rad s visokim prinosom bioplina. Promjena temperature se mora držati minimalna s bez obzira radi li se o privremenim promjenama radi promjene godišnjeg doba ili u lokalnim promjenama u pojedinim dijelovima digestora. Velike promjene u temperaturama mogu dovesti do značajne

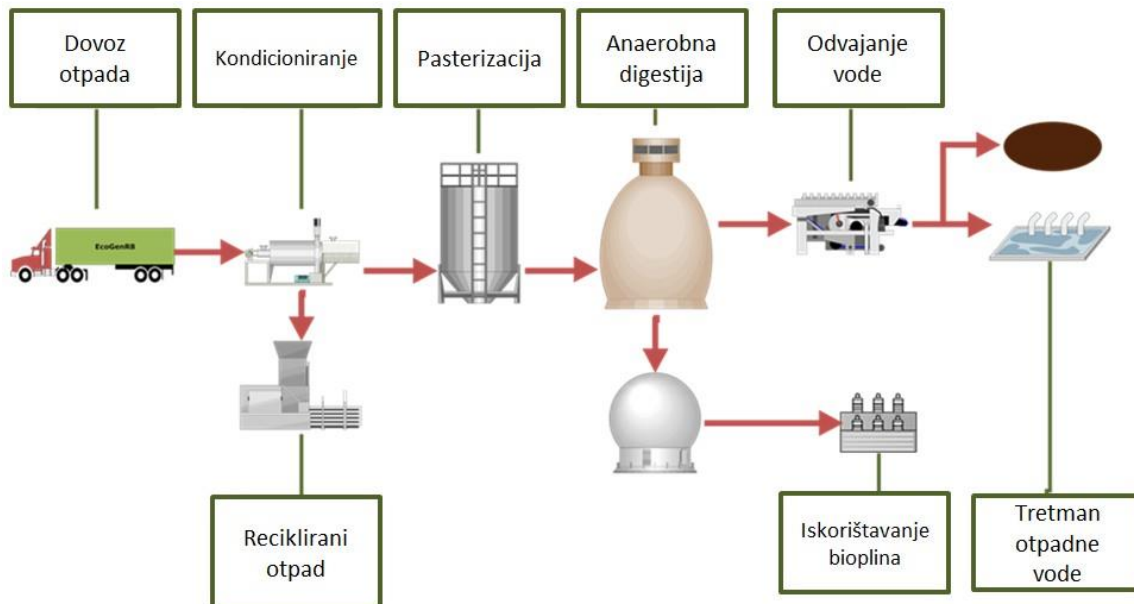
neravnoteže u procesu fermentacije, a u najgorem slučaju i do potpunog zaustavljanja cijelog procesa.

4.2.6 Miješanje supstrata

Miješanjem digestata u digestoru rješavamo problem slabe pokretljivosti metanskih bakterija koje su nam bitne za pravilnu proizvodnju metana. Potrebni minimum se rješava kontinuiranim dodavanjem novog supstrata te izvlačenjem digestata što uzrokuje procese toplinske konvekcije i stvaranje plinskih mjehurića koji se zbog razlike u gustoći kreću prema gore. Da bismo imali optimalni proces to nije dovoljno nego trebamo imati instaliranu opremu za miješanje, oprema kojom se može poboljšati miješanje je mehanička, hidraulička ili pneumatska.

4.2.7 Spremnici za bioplin

Proizvedeni bioplin se može skladištiti na vrhu digestora ukoliko imamo nepropusnu membranu postavljenu na vrhu digestora, te pomoću te membrane može regulirati i tlak. Ukoliko imamo veće sustave tada su spremnici za bioplin izdvojeni te se nalaze uz bioplinsko postrojenje kao samostojeći objekti. Spremnici za skladištenje bioplina mogu raditi pri niskom, srednjem ili visokom tlaku[6].



Slika 10. Shema bioplinskog postrojenja[16]

5. PROČIŠĆAVANJE BIOPLINA

Osim što bioplin sadrži metana (CH_4) i ugljikov dioksid (CO_2), bioplin uz to sadrži i vodu, dušik (N_2), kisik (O_2), sumporovodik (H_2S), amonijak, silikate i čestice. Koncentracija ovih nečistoća ovisi o supstratu koji je korišten za dobivanje bioplina. U tehnologijama poboljšanja plina se uz ugljikov dioksid (CO_2) uklanjaju i još neki neželjeni kemijski elementi. Međutim da bi se spriječila korozija i mehaničko trošenje komponenata potrebnih za poboljšavanje plina potrebno je prije poboljšavanja plin očistiti od nečistoća.

5.1 Uklanjanje vode

Kada napušta digestor bioplin je zasićen s vodenom parom, a ta voda može kondenzirati unutar plinovoda i uzrokovati koroziju. Vodena para može biti uklonjena hlađenjem, stlačivanjem, adsorpcijom te apsorpcijom. Povećanjem tlaka ili smanjenjem temperature, voda će kondenzirati i na taj način ukloniti se iz bioplina. Hlađenje može biti jednostavno postignuto zakopavanjem cjevovoda u tlo. Voda isto tako može biti uklonjena adsorpcijom s npr. SiO_2 , aktivnim ugljenom ili molekularnim sitima. Ovi materijali se često regeneriraju grijanjem ili porastom tlaka. Druge tehnologije za uklanjanje vode su apsorpcija u glikolnoj smijesi ili korištenje higroskopskih soli.

5.2 Uklanjanje sumporovodika

Sumporovodik (H_2S) se formira tijekom mikrobiološke redukcije sastojaka koje sadrže sumpor (sulfati, peptidi, aminokiseline). Koncentracija sumporovodika (H_2S) u bioplinu može se smanjiti precipitacijom digestorske tekućine, tretiranjem bioplina, samostalno ili dok se uklanja ugljikov dioksid (CO_2).

5.2.1 Precipitacija

Dodavanjem željezovih iona Fe^{2+} ili Fe^{3+} u obliku $FeCl_2$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ u digestor, on taloži gotovo netopljivi željezni sulfid koji je uklonjen zajedno s digestatom. Metoda je primarno korištena u digestoru s visokom koncentracijom sumpora višom od 1000ppm. Za uklanjanje sumporovodika razvijeno je nekoliko tehnologija koje će biti opisane ispod.

5.2.2 Adsorpcija aktivnim ugljenom

Sumporovodik (H_2S) je adsorbiran na unutarnjoj strani ugljena s definiranom veličinom pora. Dodavanjem kisika (O_2) (u prisustvu vode) oksidira sumporovodik (H_2S) u čisti sumpor koji se veže na površinu. Da bi se povećala brzina reakcije i maksimalno opterećenje, aktivni

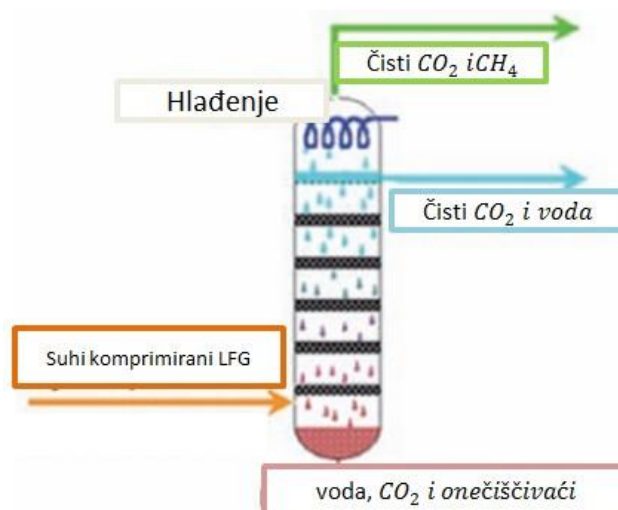
ugljen je impregniran s permanganatom, kalijevim jodidom, kalijevim karbonatom ili cinkovim oksidom kao katalizatorom.

5.2.3 Biološko tretiranje

Sumporovodik (H_2S) može oksidirati s mikroorganizmima Thiobacillus i Sulfolobus. Degradacija zahtijeva kisik (O_2) i stoga male količine zraka (ili čistog kisika (O_2) ukoliko razina dušika (N_2) mora biti minimizirana) su dodane da bi se odvijalo biološko odsumporavanje. Degradacija može nastupiti unutar digestora ili korištenjem filtera kroz koje prolazi plin kada napušta digestor. Obje metode su široko primjenjive, ali ne koriste se kada se plin koristi za ubrizgavanje u mrežu ili za pogon vozila s obzirom da ima ostatke kisika (O_2).

5.3. Kemijska apsorpcija

Jedna od najstarijih metoda uklanjanja sumporovodika (H_2S) uključuje ispiranje natrijevim hidroksidom. Zbog velikih tehnoloških zahtijeva korištenje nagrizajućih rješenja su teško primjenjiva pogotovo kada su u pitanju velike količine plina potrebne za tretiranje ili plin s visokom koncentracijom sumporovodika (H_2S). Sumporovodik (H_2S) može također biti absorbiran željezovim-oksidom $Fe(OH)_3$ ili Fe_2O_3 . U ovoj tehnologiji bioplin prolazi kroz železov-oksid. Regeneracija je moguća nekoliko puta (dok površina nije pokrivena čistim sumporom) nakon čega punjenje mora biti zamijenjeno. Proces se sastoji od dva dijela, jedan je apsorpcijski, dok je drugi ponovno oksidirajući[17].



Slika 11. Prikaz kemijske apsorpcije[18]

5.4 Uklanjanje čestica

Čestice mogu biti prisutne u bioplinu te mogu uzrokovati mehanička oštećenja u plinskim motorima i plinskim turbinama. Čestice koje su prisutne u bioplinu se izdvajaju pomoću mehaničkih filtera.

5.5 Uklanjanje silikata

Silikati su spojevi koji se sastoje od spoja kisika (O_2) i silicija. Oni se koriste u proizvodima kao što su parfemi i šamponi te kao takvi mogu biti nađeni u bioplinu dobivenom iz kanalizacijskog mulja ili dobivenog iz odlagališta otpada. Kada silikati izgaraju, stvara se bijeli prah koji može stvoriti probleme u plinskom motoru. Silikati mogu biti uklonjeni hlađenjem plina, adsorpcijom na aktivnom ugljenu, aktivnom aluminiju ili silika gelu. Silikati mogu biti uklonjeni i dok se odvaja sumporovodik (H_2S) [19].

5.6 Uklanjanje amonijaka

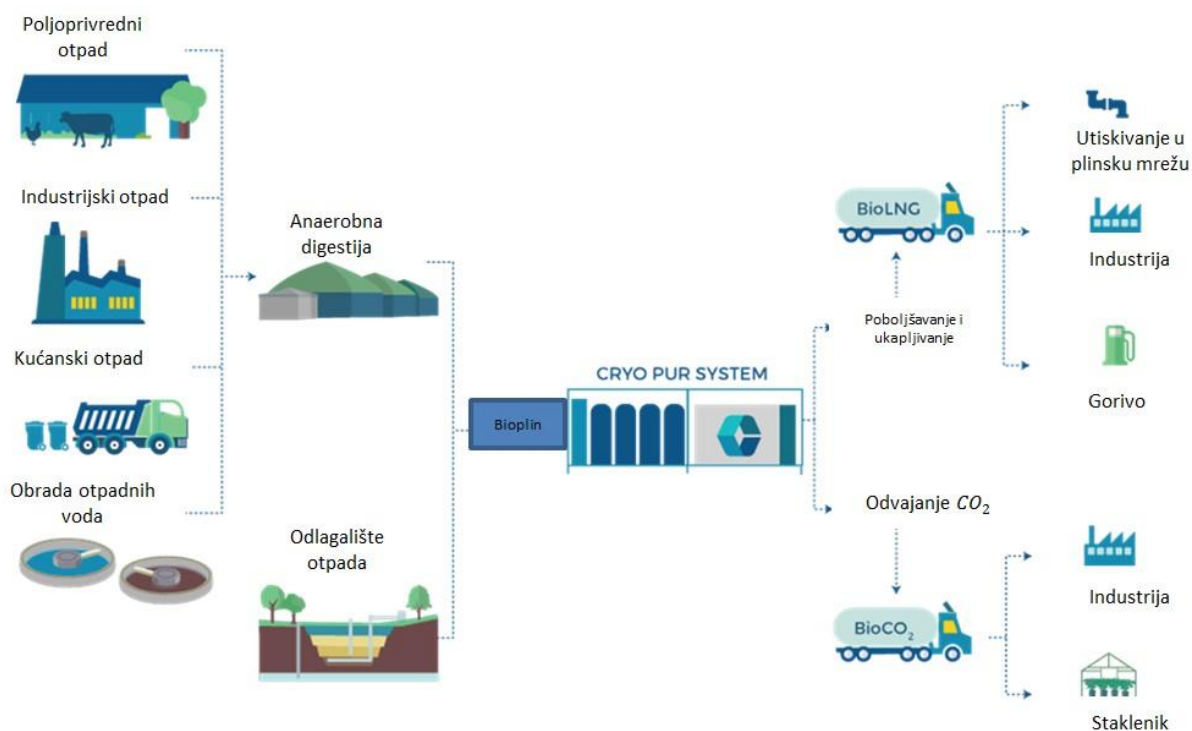
Amonijak se formira dok se degradiraju proteini. Količina amonijaka koja je prisutna u plinu ovisi o vrsti supstrata i o pH-vrijednosti u digestoru. Amonijak se obično odvaja kada se plin suši ili kada se poboljšava. Odvojeno otklanjanje amonijaka stoga nije potrebno

5.7 Uklanjanje kisika i dušika

Kisik (O_2) nije normalno prisutan u bioplinu budući da treba biti razgrađen s aerobnim mikroorganizmima u digestoru. Međutim, ako je zrak prisutan u digestoru dušik (N_2) će i dalje biti prisutan u plinu kada napusti digestor. Kisik (O_2) i dušik (N_2) se mogu ukloniti adsorpcijom s aktivnim ugljenom, molekularnim sitima ili membranom. Mogu i do nekog udjela biti uklonjeni i u procesu odsumporavanja ili u nekom od procesa poboljšanja plina. Oba kemijska elementa su teška (skupa) za uklanjanje, tako da njihova prisutnost ne smeta osim ako se bioplin ne koristi za CHP ili bojlere.

6. POBOLJŠAVANJE BIOPLINA

Poboljšavanje bioplina u biometan vrši se zbog toga da bi se povećao udio metana (CH_4) te smanjio udio drugih plinova. S obzirom da neki od plinova mogu imati štetan utjecaj na postrojenje tj. mogu uzrokovati koroziju te imati povećane emisije štetnih plinova. Uz povećanje udjela metana (CH_4) dolazi do povećanja ogrjevne vrijednosti plina. Poboljšavanje bioplina je jedna od stvari što privlači veliku pozornost u današnjem svijetu. Samo u Europi je ukupni instalirani kapacitet za poboljšavanje plina narastao sa $10000Nm^3/h$ neprerađenog plina u 2001. na više od $160000Nm^3/h$ u 2011. Značajni broj tehnologija za poboljšavanje bioplina je napravljeno do danas i neke od njih su u komercijalnoj upotrebi. Cilj daljnjih istraživanja u tom području je smanjivanje cijene investicije, upravljanja, održavanja postrojenja te povećavanje efikasnosti postrojenja. Bauerov-a studija je pokazala da se tržišna situacija za poboljšavani plin ubrzano mijenja od početka kada je dominantna tehnologija bila PSA i ispiranja s vodom pa danas do bolje izbalansirane nove tehnologije kao npr. amine scrubbing. Ustanovljeno je da ne postoji najbolja tehnologija poboljšavanja bioplina nego da se za svako postrojenje prilagođava određena tehnologija.



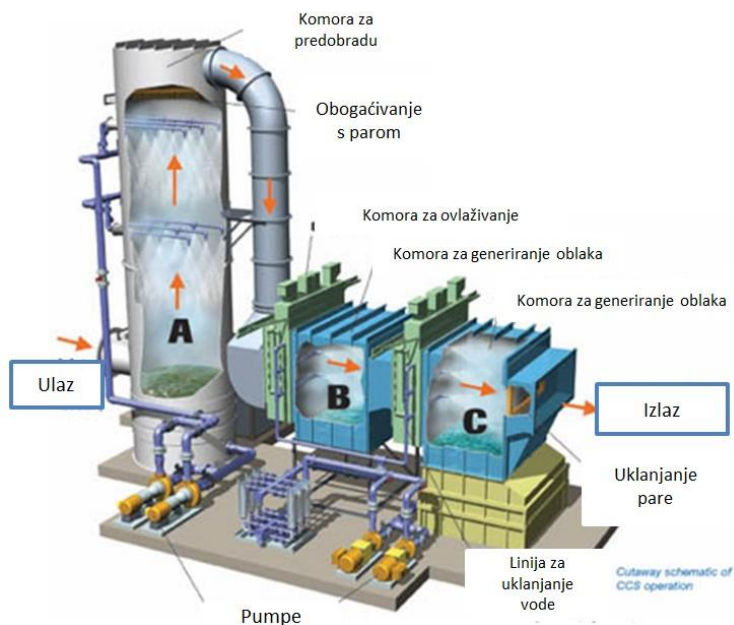
Slika 12. Shema bioplinskog postrojenja s poboljšavanjem

6.1 Tehnologije poboljšavanja bioplina

6.1.1 Ispiranje s vodom

U ovom procesu se voda koristi kao otapalo. Topivost metana (CH_4) u vodi je začajno veća nego topivost ugljikovog dioksida (CO_2). U principu se uz ugljikov dioksid (CO_2) može ukloniti i sumporovodik (H_2S) s obzirom da sumporovodik (H_2S) ima veću topivost nego ugljikov dioksid (CO_2). Budući da je plinoviti sumporovodik (H_2S) otrovan te otopljeni sumporovodik (H_2S) ima korozijski učinak onda ga je potrebno ukloniti[20].

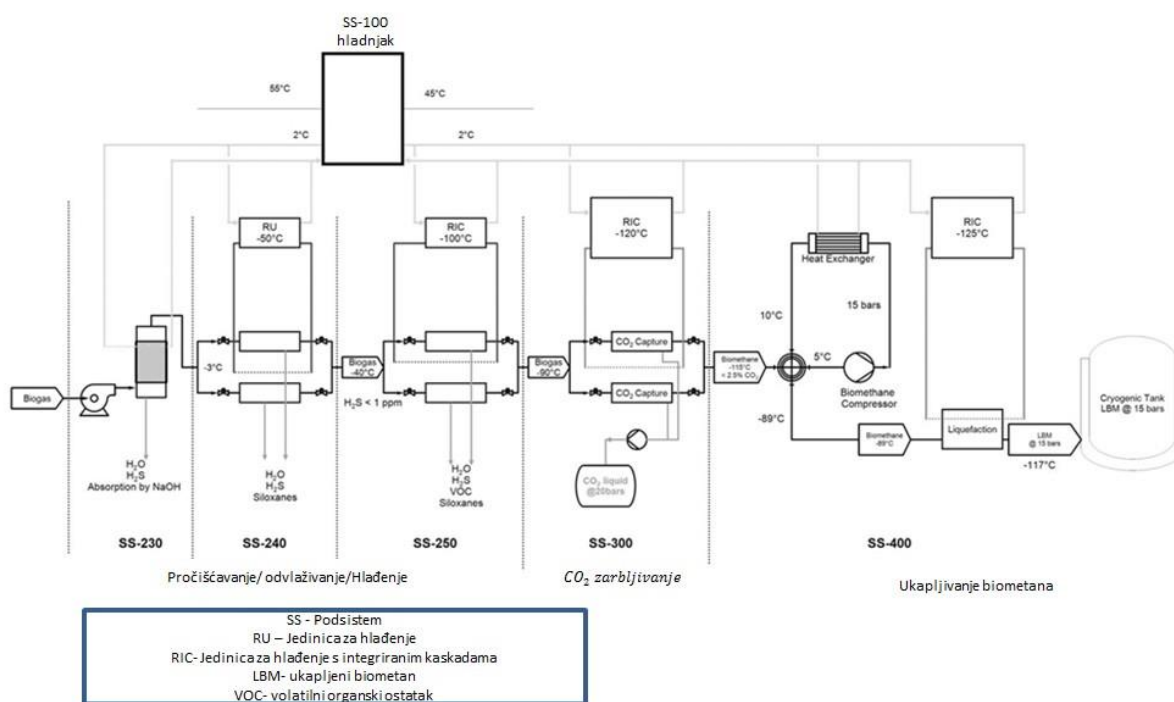
Ovim postupkom možemo postići biometan čistoće od 80-99% ovisno o volumenu ne ukapljenih plinova kao što su dušik (N_2) te kisik (O_2) koji nemogu biti odvojeni od metana (CH_4). Ugljikov dioksid (CO_2) koji je otpušten iz vodene regeneracije se najčešće ne sakuplja nego se ispušta u atmosferu, samo sa pročišćavanjem sa zrakom je moguće postići čistoću ugljikovog dioksida (CO_2) od 80-90%. Gubitci metana (CH_4) su uglavnom zbog otapanja u vodi i iznose uobičajeno između 3-5% prema teoretskim izračunima, iako proizvođači opreme tvrde da je on i ispod 2%, a najveći zabilježeni gubitak iznosi 18%. Potrošnja energije u ovoj tehnologiji uglavnom otpada na stlačivanje neprerađenog plina i vode u cirkulacijskim pumpama. U procesu koji uključuje i pročišćavanje sa zrakom mali dio energije se utroši na zračni fen. Postoje dvije različite metode postupka ispiranja s vodom jedna je jedno-prolazno ispiranje s vodom, a druga je regenerativno ispiranje. Dodatno treba napomenuti da će puno bolja topivost plinova biti pri visokim tlakovima te je za taj proces. potrebno manje vode.



Slika 13. Shema uređaj za postupak ispiranja s vodom[21]

6.1.2 Kriogeno odvajanje

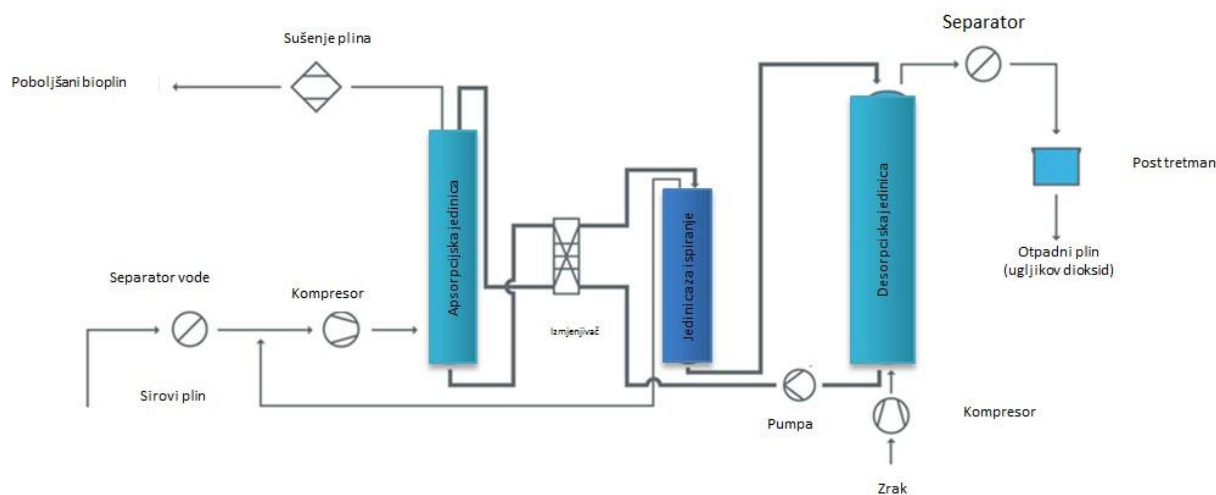
Uslijed različitih temperatura kondenzacije metana (CH_4) i ugljikovog dioksida (CO_2), ugljikov dioksid (CO_2) može biti odvojen od metana (CH_4) kroz kondenzaciju i destilaciju. Tehnologija za kriogeno odvajanje je još uvijek u razvoju, ali neka komercijalna postrojenja su već u uporabi. Da bi se izbjeglo smrzavanje i drugi problemi u kriogenom odvajanju vodu i sumpro-vodik (H_2S) odvajamo prije. Kada metan (CH_4) kondenzira onda možemo odvojiti i dušik (N_2) te kisik (O_2). Budući da u ovoj tehnologiji treba stlačiti neprerađeni plin na tlakove do 200bara, potrebna je velika količina energije za to te iznosi od 5-10% proizvodnje biometana. Kako god ova tehnologija pokazuje velike prednosti u proizvodnji tekućeg te biometana visoke čistoće te su gubici metana (CH_4) veoma mali, obično ispod 1%. Čistoća metana iznosi oko 98%.



Slika 14. Shema kriogenog odvajanja[22]

6.1.3 Fizička adsorpcija

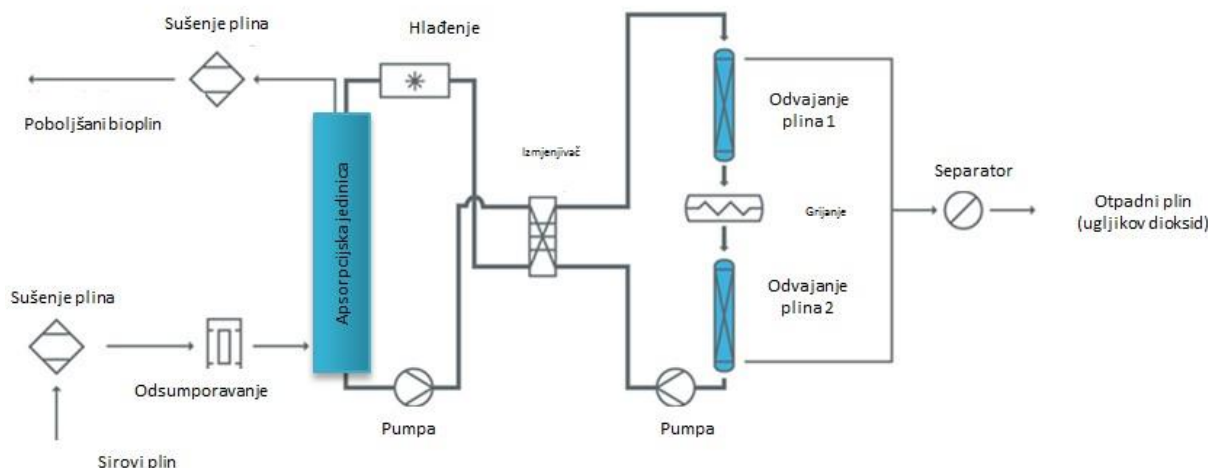
Princip fizičke adsorpcije isti je kao i u ispiranju s vodom, ali umjesto vode koristi se organsko otapalo kao npr. metanol i dimetil-eter ili polietilen-glikol. Stoga i fizička adsorpcija ima slične karakteristike kao i tehnologija ispiranju s vodom kao što su nemogućnost uklanjanja dušika (N_2) i kisika (O_2) te veliki gubici metana (CH_4), čak je i potrošnja energije ekvivalentna onoj u ispiranju s vodom, ali dodatno tu je potrebna toplina od 55-80°C da bi se regeneriralo otapalo. Neki od proizvođača tih otopina su Selexol® and Genosorb®



Slika 15. Shema fizičke adsorpcije[23]

6.1.4 Kemijska apsorpcija

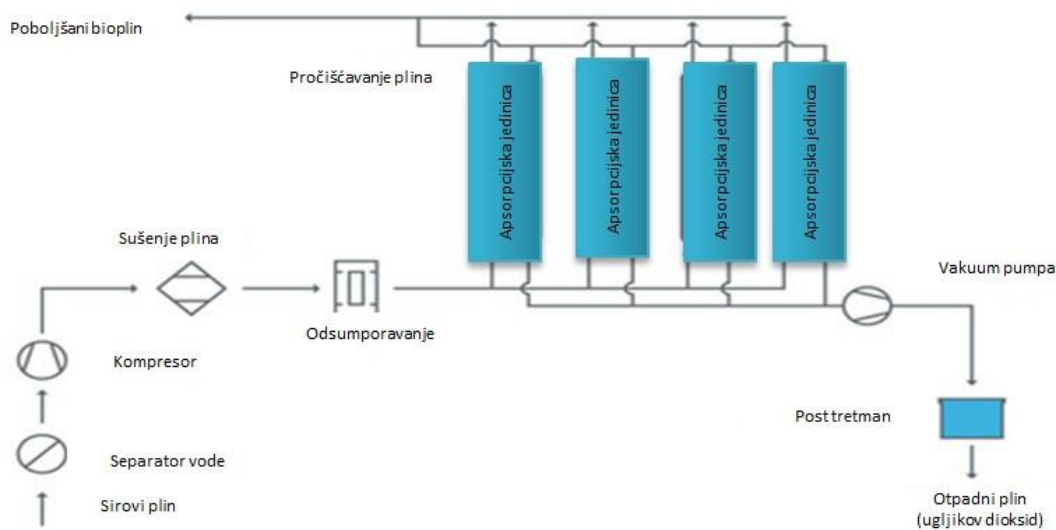
Ova tehnologija se razlikuje od fizičke adsorpcije u tome što tu ima kemijske reakcije između supstance i otapala. Kemijska apsorpcija ima prednost nad fizičkom adsorpcijom kada je udio ugljikovog dioksida (CO_2) u supstanci nizak. Amini su često korišteni kao kemijsko otapalo za apsorpciju ugljikovog dioksida (CO_2) i u ovom procesu nema gubitka metana (CH_4) s obzirom da otapalo djeluje samo sa ugljikovim dioksidom. Recimo dobavljači opreme su zabilježili gubitak metana (CH_4) od samo 0.1 do 0.2% u postrojenjima od $300 \text{ Nm}^3/\text{h}$ neobrađenog plina iako simulacije pokazuje gubitke od čak 4% metana (CH_4) uslijed otapanja u vodi. Gubitci metana (CH_4) utječu na daljnju čistoću struje ugljikovog dioksida (CO_2) koja sadrži otpr. 93% ugljikovog dioksida (CO_2) i 6% metana (CH_4), druga negativna strana ove tehnologije leži u tome što je potrebno jako puno toplinske energije da se regenerira kemijsko otapalo.



Slika 16. Shema kemijske apsorpcije[23]

6.1.5 Adsorpcijski pritisak (Pressure swing adsorption-PSA)

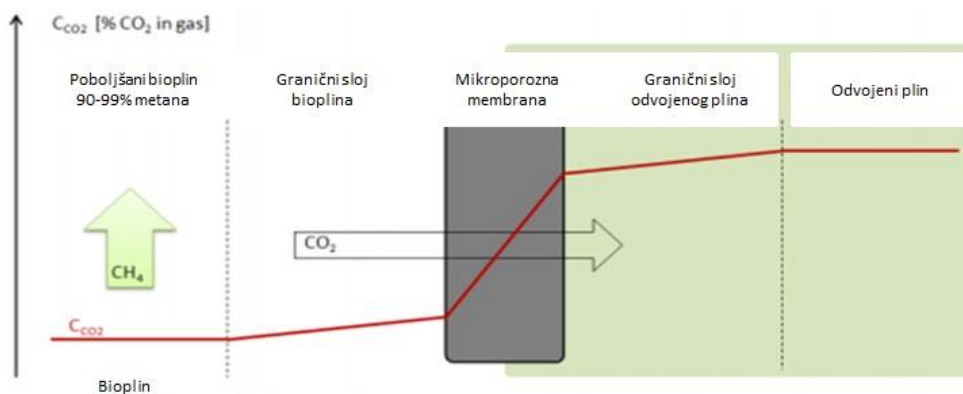
Ovaj proces je baziran na mehanizmu u kojem molekule plina mogu biti selektivno apsorbirane na krutu površinu s obzirom na veličinu molekule. PSA metoda se može koristiti da se razdvoji metan (CH_4) od dušika (N_2), kisika (O_2) te ugljikovog dioksida (CO_2) s obzirom da je molekula metana (CH_4) veća od prije nabrojanih plinova. Adsorpcijski materijal korišten za poboljšanja plina nepovratno apsorbira i (H_2S) i zbog toga (H_2S) je štetan za PSA. Koncentracija metana (CH_4) nakon PSA općenito iznosi oko 96-98%, a gubitci metana (CH_4) su 3-4%. Međutim u dvama postrojenjima sa PSA tehnologijom primijećeno je da su gubitci 12% iako su proizvođači obećavali 2%. Generalno veći su gubitci metana (CH_4) kada su visoki zahtjevi za čistoćom.



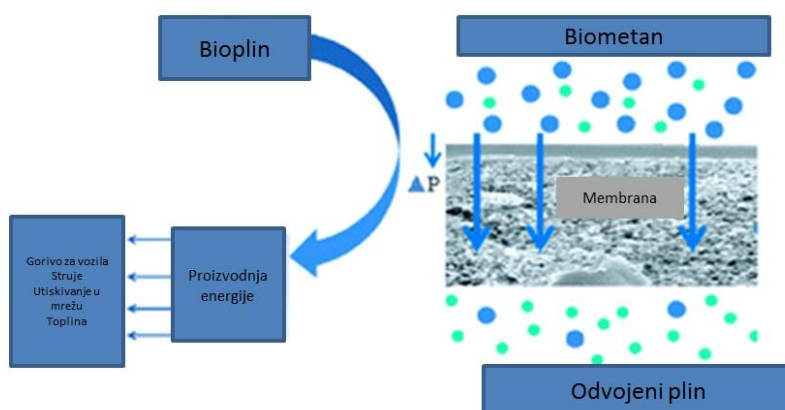
Slika 17. Shema PSA[23]

6.1.6 Membranske tehnologije

Metoda odvajanja u ovoj tehnologiji temelji se na odvajanju na molekularnoj razini te ima mnoštvo prednosti kao što su niski troškovi, energetska učinkovitost i jednostavnost procesa. Za poboljšanje bioplina ugljikov-dioksid (CO_2) i (H_2S) prolaze kroz membranu dok metana (CH_4) ostaje s dolazne strane membrane. S obzirom da neke molekule metana (CH_4) mogu isto proći kroz membranu, proces se odvija u dvije faze prije nego što plin uđe u membranu on prolazi kroz filtre koji uklanjaju vodu, aerosole te ulja koji bi inače negativno utjecali na proces. Postizanje biometana visoke čistoće znači ujedno i velike gubitke metana (CH_4). Polimidne i celulozno acetat-bazne membrane su najprikladnije komercijalne membrane za poboljšavanje bioplina. Istraživanja su pokazala da je moguće postići čistoću biometana od 98% te s povratkom i do 99%. Za ovo čudo tehnologije potrošnja energije iznosi $0,3kWh/m^3$ plina.



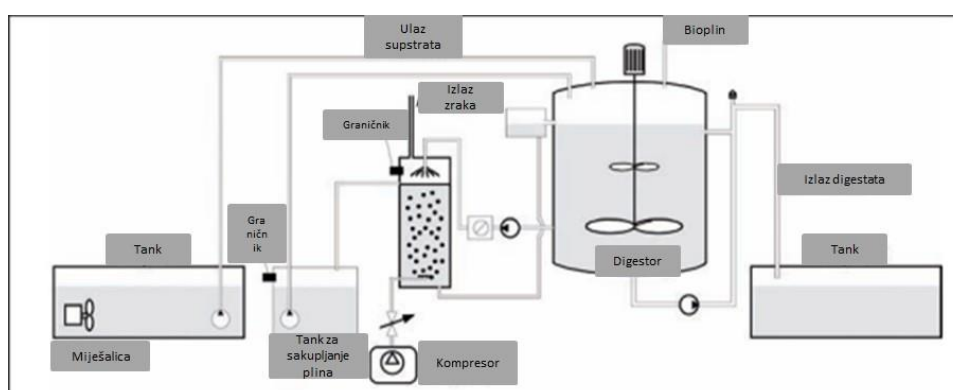
Slika 18. Prikaz rada membrane



Slika 19. Biomembrana[24]

6.1.7 In-situ obogaćivanje metana

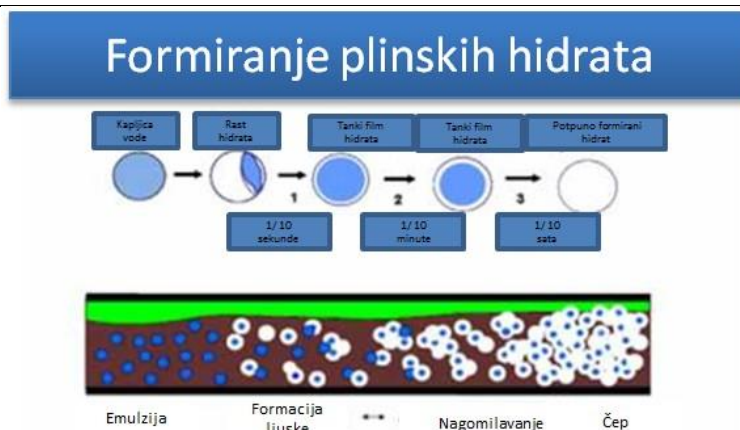
Metoda je još u razvitku kao pilot projekt iako je koncept napravljen prije više od 20 godina. Proces se sastoji od toga da se mulj iz digestora vodi do komore gdje se sastaje sa suprotnom strujom zraka ili dušika (N_2) i ugljikov dioksid (CO_2) otopljen u mulju je disorbiran. Mulj se zatim vodi dalje u digestor da bi apsorbiralo još ugljikovog dioksida (CO_2). Moguće je ujedno i ukloniti (H_2S) kroz proces. Prema testnim rezultatima koristeći čisti dušik (N_2) za desorpciju moguće je generirati metan (CH_4) čistoće od 95%, a u laboratoriju na razini pilot projekta 87 %. Međutim gubitak metana (CH_4) je visok prema pilot testiranju i iznosi od 4-8%, iako je koncentracija ugljikovog dioksida (CO_2) veoma niska, budući da je korištena velika količina dušik (N_2) za desorpciju.



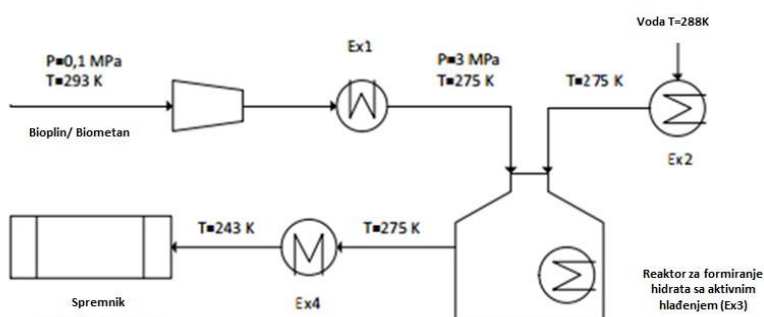
Slika 20. Shema in-situ metode[18]

6.1.8 Formiranje hidrata

Plinoviti hidrati su primijenjeni u separaciji mješavine plina u procesu baziranom na razlici u formiranju hidrata različitih vrsta. Bazni mehanizam ove tehnologije separacije je selektivna podjela tražene komponente između tekuće faze i plinovite faze. Plinski hidrati su uspješno korišteni u uklanjanju ugljikovog dioksida (CO_2) iz bioplina, npr. omjer metana/ugljikov dioksid iznosi 75%/25%, koncentracija ugljikovog dioksida (CO_2) može biti smanjena na 18%[25]. Međutim količina povezanog metana (CH_4) uklonjenog s ugljikovim dioksidom (CO_2) još je uvijek relativno visoka te ovaj proces zahtijeva veliku potrošnju energije, većinom zbog ekstremno visokih tlakova potrebnih za formiranje hidrata.



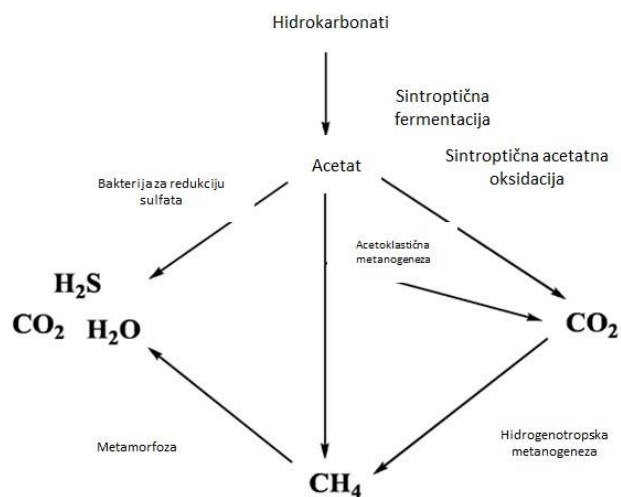
Slika 21. Način formiranja hidrata[26]



Slika 22. Shema formiranja hidrata[25]

6.1.9 Bioplinska metoda za poboljšavanje plina

Kemo-autotrofna metanogeneza i odvojena metanogeneza tehnologija je korištena da se poveća udio metana (CH_4) u bioplínu. Kroz tu metoda ugljikov dioksid (CO_2) je konvertiran u metan (CH_4), a i (H_2S) je uklonjen iz bioplina. Rezultati pokazuju da *M.thermoautotrophicum* može povećati koncentraciju metana (CH_4) u bioplínu sa 60% na 96% dok vodik (H_2) i sumporovodik (H_2S) nisu detektirani. Hidrogenotropična metanogeneza može isto biti korišten za poboljšavanje plina. Istraživači su otkrili da je kontinuiranim ubrizgavanjem vodika u digestor moguće postići udio metana od 95% u bioplínu. Uz razne operativne troškove količina nečistoća tj. udio ugljikovog dioksida (CO_2) iznosi od 0,7% do 4,2%, a za vodik od 2,3% do 7%. Fotosinteza s mikro-algama je još jedan način da se odvoji ugljikov dioksid (CO_2).



Slika 23. Shema metanogeneze[27]

Tablica 9. Usporedba raznih postupaka poboljšanja [28]

Parametri	PSA	Ispiranje s vodom	Organsko-fizičko pročišćavanje	Kemijsko pročišćavanje
Pred-obrađ	DA	NE	NE	DA
Radni tlak	4-7	4-7	4-7	NE
Gubitak metana	< 3 % / 6-10% ^f	< 1 % / < 2% ^g	2- 4%	< 0.1%
Udio metana u poboljšanom plinu	>96%	>97%	>96%	>99%
Potrošnja struje (kWh/Nm ³)	0,25	<0,25	0,24-0,33	0,15
Potreba za toplinom (°C)	NE	NE	55-80	160
Upravljivost u odnosu na nominalno opterećenje	+/- 10-15%	50-100%	10-100%	50-100%
Reference	>20	>20	2	1

7. ANALIZA KOMUNALNOG OTPADA GRADA ZAGREBA

Grad Zagreb je najveći proizvođač komunalnog otpada u Republici Hrvatskoj. Odjel za održivo gospodarenjem otpadom Grada Zagreba dodijelio je dozvole na području Grada Zagreba za 77. tvrtki koje mogu gospodariti određenim neopasnim komunalnim otpadom [29]. Gospodarenje otpadom u Republici Hrvatskoj uređeno je:

- Strategijom gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (Narodne novine 130/05),
- Zakonom o održivom gospodarenju otpadom (Narodne novine 94/13),
- nizom pod zakonskih propisa kojima se omogućuje provedba odredbi iz zakona te ciljeva i mjera iz Strategije gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007.-2015. godine (Narodne novine 85/07, 126/10, 31/11, 46/15)
- Planom gospodarenja otpadom u Republici Hrvatskoj za razdoblje 2007.-2015. godine (Narodne novine 85/07, 126/10, 31/11, 46/15) .

Što se tiče Europske politike gospodarenja otpadom ona je sadržana u rezoluciji Vijeća EU-a o Strategiji gospodarenja otpadom (97/C76/01) te ona sadrži načela prevencije nastanka, vrednovanja otpada, konačnog zbrinjavanja otpada i nadzora. Te direktive EU-a za područje gospodarenja otpadom organizirane su u četiri „grupe“, ovisno o tome što propisuju:

- posebne tokove otpada (direktiva o ambalaži i ambalažnom otpadu, direktiva o zbrinjavanju otpadnih ulja, direktiva o otpadu iz industrije u kojoj se koristi titandioksid, direktiva o otpadnim vozilima, direktiva o mulju iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, direktiva o otpadnoj elektroničkoj opremi, direktiva o baterijama i akumulatorima koji sadrže određene opasne tvari, direktiva o zbrinjavanju polikloriranih bifenila i polikloriranih terfenila),
- okvir gospodarenja otpadom (okvirna direktiva o otpadu i direktiva o opasnom otpadu),
- građevine za obradu i odlaganje otpada (direktiva o odlagalištima, direktiva o spaljivanju otpada, direktiva o integriranoj prevenciji i kontroli onečišćenja),
- pošiljke otpada, uvoz i izvoz otpada (uredba o nadzoru i kontroli otpreme otpada unutar područja, na području i s područja EU-a).

Najvažnije direktive EU iz područja gospodarenja otpadom su:

- Okvirna direktiva o otpadu (2008/98/EC),

- Direktiva o odlaganju PCB-a i PCT-a (96/59/EEC)
- Direktiva o opasnom otpadu (91/689/EEC, 94/31/EC, 166/2006),
- Direktiva o ambalaži i ambalažnom otpadu (94/62/EZC, 2005/20/EC, 2004/12/EC, 1882/2003),,
- Direktiva o utjecaju na okoliš (2011/92/EU)
- Direktiva o spaljivanju otpada (2000/76/EC),
- Direktiva o mulju s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda (86/278/EEC),
- Direktiva o baterijama (206/66EC),
- Direktiva o odlagalištima (1999/31/EC) [29].

Odvoz komunalnog otpada u radu Zagrebu je organiziran tako da se odvija u dvije zone:

A zona → (istočni dio grada)- gdje se otpad odvozi ponedjeljkom, srijedom i petkom.

B zona → (zapadni dio grada)- gdje se otpad odvozi utorkom, četvrtkom i subotom

Treba napomenuti da otpad skuplja 190 specijaliziranih vozila u 2015.[3].

Većina proizvedenog komunalnog otpada se deponira na odlagalištu Jakuševac – Prudinec, te se trenutno vrši odvojeno sakupljanje otpada u reciklažnim dvorištima na 9 lokacija:

- Stenjevec, Gospodska 20,
- Jakuševac, Sajmišna cesta bb,
- Tunel, Kvintička bb,
- Špansko, D. Cesarića 2a,
- Trešnjevk-a-sjever, Zagorska 3,
- Maksimir, Prilesje 1c,
- Dubrava, Osječka 25,
- Kajzerica, ulica ž. Dolinara 5,
- Sesvete, Jelkovečka bb[3].

U postupku je nabavljanje još pet mobilnih reciklažnih dvorišta te još tri reciklažna dvorišta su u fazi izgradnje:

- Klara (Sisačka ulica),
- Žitnjat (Čulinečka ulica),

- Sesvete (naselje Sopnica Jelkovec)[3].

Uz navedeno ima i pogon za kompostiranje koji godišnje obradi 12.

Tablica 10. Količina kompostiranog otpada u tonama[28]

Godina	Markuševac	Jankomir	Jakuševac	Ukupno
2007.	4399	1.838	7.153	13.391
2008.	4.596	0	9.995	14.591
2009.	4.194	0	10.591	14.785
2010.	4.517	81	10.457	15.055
2011.	7.483	0	10.489	17.972

Odvojeno sakupljanje biorazgradivog otpada (KB 20 02 01) iz kućanstva još se odvija u djelu Zagreba koji pokriva područje ulica Babonićeva, Horvatovac Posilovićeve, Čačkovićeve, Ružičnjak, Mikulićeve, Voćarska cesta, Srebrenjak, Voćarsko naselje, Wickerhauserova te Zeljenjak, u „Mamutici“ u naselju Travno, te manjem broju ulica u naseljima Sesvete i Dubrava te se tu sakupi Tablica 11.

Tablica 11. Količina odvojeno sakupljenog biootpada[28;3]

Godina	Kućanstva	Reciklažna dvorišta	Ukupno
2007.	130,4	61,4	191,8
2008.	156,5	78,4	234,9
2009.	114,8	102,9	217,6
2010.	362,1	59,4	421,5
2011.	156,2	64,5	220,7
2014.	1.211,48	397,14	1068,62

Vrsta sakupljenog otpada se vidi u Tablica 1. Ukupna količina sakupljenog miješanog komunalnog otpada (20 03 01) u 2014. iznosi 221.424,47 tona, a biorazgradivog 1608,62 tona od kućanstva te iz reciklažnih dvorišta. Od pravnih osoba [otpad iz kantine (20 01 08), otpad iz prehrambene industrije (20 02 01), otpad iz supermarketa] sakupi se dodatnih 3536,89 tona otpada godišnje[3].

Ukoliko se uzme da se odvojeno sakupi 5145,51 tona biorazgradivog otpada, to nam daje iznos od 217.887,5 tona te ako znamo da je postotak biorazgradivog otpada pogodnog za anaerobnu digestiju u otpadu iznosi 33,6% što je vidljivo u Tablica 1. dobije se količina od 73.210,2 tona godišnje te se tome pribroji 5145,51 tona koja je odvojeno sakupljena te se dobije ukupna količinu otpada pogodnu za anaerobnu digestiju od 78.355,71 tona iz toga vidimo da ukoliko grad prema zadnjim statističkim podacima iz 2011. ima populaciju od 790.190 stanovnika[31]. Što znači da svaki stanovnik godišnje proizvede 282,25 kg miješanog komunalnog otpada i 99,16 kg otpada pogodnog za anaerobnu digestiju.

Tablica 12. Pregled sakupljenog otpada

	Količina
Količina sakupljenog komunalnog otpada [tona]	217.887,5
Količina sakupljenog biorazgradivog otpada [tona]	73.210,2
Količina odvojeno sakupljenog biootpada [tona]	5145,51
Ukupno sakupljenog biootpada pogodnog za anaerobnu digestiju [tona]	78.355,71
Količina proizvedenog otpada pogodnog za anaerobnu digestiju po stanovniku [kg]	99,16

8. UKUPNI ENERGETSKI POTENCIJAL BIORAZGRADIVOG OTPADA GRADA ZAGREBA I DIMENZIONIRANJE POSTROJENJA

S obzirom na dane podatke u prijašnjem odlomku može se izračunati količinu bioplina koja se može proizvesti (Jednadžba 8.1) te ukupni energetska potencijal (Jednadžba 8.2). Specifična količina bioplina koja se dobije iz komunalnog otpada iznosi otprilike $150\text{m}^3/\text{t}$ [32]. Grad Zagreb godišnje može proizvesti bioplina u količini od:

$Količina\ bioplina_{godišnja} = Količina\ bio - komunalnog\ otpada_{godišnja} * Bioplin_{po\ toni}$

$$Količina\ bioplina_{godišnja} = 78.355,71[t] * 150[\frac{m^3}{t}] = 11.753.356,6\ m^3 \quad (8.1)$$

Tablica 13. Sastav i karakteristike bioplina[6]

	Simbol	Mjerna jedinica	Digestorski plin
Donja ogrjevna vrijednosz	H_d	kWh/m^3	6,5
Gustoća	ρ	kg/Nm^3	1,5
Donja vrijednost Wobbeovog indeksa	WI	MJ/Nm^3	27
Metan	CH_4	% vol	50-75
Vodik	H_2	% vol	<1
Ugljični dioksid	CO_2	% vol	25-45
Dušik	N_2	% vol	<2
Kisik	O_2	% vol	<2
Sumporovodik	H_2S	ppm	0-4000
Amonijak	NH_3	ppm	<1000
Klor	Cl^-	mg/Nm^3	0-5
Vodena para	H_2O	% vol	2-7

U ovom radu odabran je sastav bioplina prikazan u Tablica 14.

Tablica 14. Odabrani sastav bioplina[33]

Sastav bioplina	Volumni udio pojedinog sastojka [%]	Molarna masa [kg/kmol]	Donja ogrjevna vrijednost [MJ/kmol]
Metan	64	16,04	802,3
Ugljični dioksid	26	44	-
Dušik	2	28,016	-
Sumporovodik	1,5	34,08	23,12
Vodik	1	2,0156	241,1
Kisik	0,5	32	-
Vodena para	5	18,0156	-

Ukupno	100	23,78828	516,392
--------	-----	----------	---------

Donja ogrjevna vrijednost je $6,5 kWh/m^3$ te s tim podatkom može se izračunati godišnja proizvodnja:

$$P_{god.} = Količina\ bioplina_{god.} * H_d = 11.753.356,6 \left[\frac{m^3}{god} \right] * 6,5 \left[\frac{kWh}{m^3} \right] \quad (8.2)$$

$$P_{god.} = 76.398.163,4 \frac{kWh}{god}$$

Ukoliko postrojenje radi 8400 godišnje, te 15 dana traje remont postrojenja dobijemo snagu od:

$$P_{inst.} = 76.398.163,4 \frac{kWh}{god} = 76.398.163,4 \frac{kWh}{350dana * 24h} = \frac{76.398.163,4}{8400} = 9.095kW \quad (8.3)$$

$$P_{inst.} = 9.095MW$$

$$H_d\ molni\ kubni\ metri = \frac{H_d \left[\frac{MJ}{kmol} \right]}{22,41} = \frac{516,392}{22,41} = 23,043 \frac{MJ}{m^3_n} \quad (8.4)$$

$$Q_v = \frac{P_{inst.}}{H_d(molni\ kubni\ metri)} = \frac{9.095}{23,043} = 0,395 \frac{m^3}{s} = 0,395 * 3600 = 1.422 \frac{m^3}{h} \quad (8.5)$$

Potrošnja biorazgradivog komunalnog otpada dnevno:

$$Q_m = \frac{Q_v * 24}{Bioplin_{po\ toni}} = \frac{1.422 * 24}{150} = 227,52 \frac{t}{danu} \quad (8.6)$$

Volumen biorazgradivog komunalnog otpada:

$$\text{Gustoća otpada iznosi } \rho = 0,5 \frac{t}{m^3}$$

$$V_d = \frac{Q_m}{\rho} = \frac{227,52}{0,5} = 455,04 \frac{m^3}{danu} \quad (8.7)$$

Pomoću V_d izračunamo potrebnu veličinu digestora koji je potreban za proces[6]:

$$V_{uk,digestora} = 1,33 * VHR * (V_d + 3V_d) = 1,33 * 30 * (455,04 + 0,1 * 455,04)$$

$$V_{uk,digestora} = 39,3 * (500,544) = 19.971,7056m^3 \quad (8.8)$$

VHR=30 dana odabrano za promatrani slučaj

1,33- koeficijent povećanja volumena digestora

Ukoliko su dimenzije digestora:

Visina digestora: $H = 20m$

Promjer digestora: $D = 25 m$

Volumen digestora:

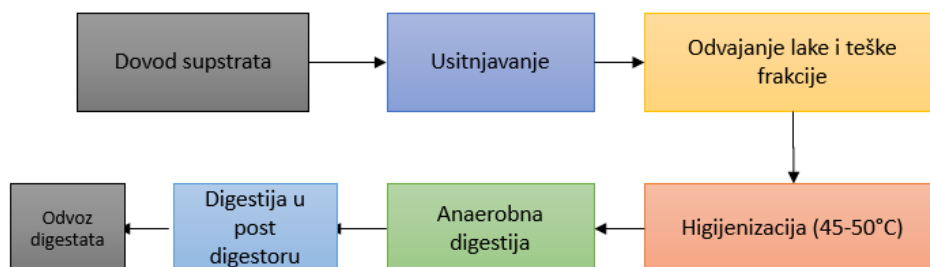
$$V_{digestora} = H * \frac{D^2 * \pi}{4} = 20 * \frac{25^2 * \pi}{4} = 9.817,48m^3 = 10.000m^3 \quad (8.9)$$

Količina digestora koja je potrebna za promatrano bioplinsko postrojenje iznosi:

$$Broj\ digestora = \frac{V_{uk,digestora}}{V_{digestora}} = \frac{19.971,7056}{10.000} = 1,997 = 2\ digestora \quad (8.10)$$

Postoji i druga izvedba cijeloga postrojenja koje će u radu samo biti opisano, a neće biti dimenzionirano.

To postrojenje bi se sastojalo radilo na način da kada se otpad dopremi do postrojenja on bi prvo išao na usitnjavanje, nakon toga slijedi odvajanje krupne frakcije (kamen, metali), a iza toga bi slijedilo odvajanje lake frakcije (plastike, tekstila, tetrapaka, itd.) te bi se vršila pred obrada dobivenog supstrata ukoliko sadrži nusproizvode životinjskog porijekla i pred obrada bi se vršila kako je objašnjeno u poglavlju 4. te ovisno o vrsti otpada prikazano u Tablica 5. Tako prerađena supstrat dalje bi odlazio u hidrolizni tank gdje bi se supstrat zagrijavao na temperaturu u rasponu od 45-50 °C te bi se tu odvajao pijesak. Nakon toga supstrat bi dalje išao u digestor (postrojenje bi sadržavalo više manjih digestora radi većeg stupnja operativnosti tj. ukoliko bi došlo do nekog kvara postrojenje ne bi bilo toliko inertno) i na kraju imali bi isti broj post digestora kao i digestora te bi nam oni služili za to da nam se poveća ukupni prinos bioplina po kubnom metru supstrata.



Slika 24. Prikaz toka postupka

9. TEHNO-EKONOMSKI PRORAČUN POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU BIOMETANA

U ovome radu promatrati će se isplativost investiranja u projekt bioplinskog postrojenja na komunalni otpad (biorazgradiva komponenta) grada Zagreba. Troškovna strana se dijeli na kapitalne troškove (engl. Capital Expenditure-CAPEX) te na troškove održavanja i vođenja (engl. Operatin Expenditure-OPEX), oni zajedno tvore ukupni trošak koji investitor mora podmiriti(engl. Total Cost of Ownership- TCO). Postoje dva načina proračuna tih troškova:

- Bottom-up
- Top-down

Bottom-up - pristup slaže manje komponente te tako dovodi do „veće slike“. Svaki osnovni element se prvo posebno razrađuje do najsitnijih detalja te se ti elementi kasnije spajaju da formiraju podsustave koji su povezani na više nivoa tj. dok ne oforme „veću sliku“ odnosno TCO. Ukoliko se koristi bottom-up pristup pri analizi troškova prvo se određuju sve komponente koje utječu na cijenu te se nakon toga spajaju da tvore ukupni trošak.

Top-down- ovaj pristup sastoji se od pregleda ukupnog formuliranog i specificiranog troška, ali ne ulazi se u detalje. Nakon toga se svaki pojedini dio razmatra do detalja. Znači ovo je obratan pristup te on počinje sa „velikom slikom“ koja se kasnije razdjeljuje. Kada bi koristili top-down pristup za analizu troškova izgradnje, tada bi se prvo ukupni troškovi razdvojili na manje dijelove, odnosno na troškove ulaganja i troškove godišnjeg održavanja. Ti troškovi bi se zatim detaljnije analizirali i odredile bi se komponente koje utječu na određene troškove. Na troškove ulaganja utječe broj digestora te veličina, veličina kompresora koji su potrebni, veličina postrojenja za poboljšavanje, konstrukcijski radovi itd., a na troškove održavanja utječu troškovi osoblja, servisiranja opreme itd. Nakon toga ti bi se troškovi razdvajali sve dok se ne bi došlo do svih elemenata koji utječu na troškove izgradnje bioplinskog postrojenja.

9.1 Bioplinsko postrojenje grada Zagreba

U promatranom slučaju koristiti će se bottom-up pristup. Ulazni parametri na temelju kojih se projektira postrojenje prikazani su u poglavlju 8. te iznose:

Godišnju unos krute tvari: $78.355,71 \text{ tFM/god.}$

Godišnja proizvodnja bioplina: $11.753.357 \text{ m}^3/\text{god.}$

Godišnja proizvodnja biometana:

$$\begin{aligned}
 \text{Godišnje biometana} &= \text{Godišnje bioplina} * \text{Udio metana} * \text{Gubitak metana} = \\
 11.753.357 * 0,64 * 0,96 &= 7.221.262 \text{ m}^3/\text{god.} \quad (9.1)
 \end{aligned}$$

Uzeto je u obzir da sav dobiveni bioplin ide na daljnje poboljšavanje do biometana te da je dostupnost postrojenja 96% tj. 8400 sati godišnje. Udaljenost postrojenja od distribucijskog plinovoda je 600m te potreban tlak iznosi 50bar.

U proračunu neće biti uzeta cijena sakupljanja i dovoženja otpada s obzirom na to da se to već sada radi i u ovom radu se želi prikazati isplativost postrojenja te isto tako neće se uzeti u obzir niti naknada za zbrinjavanje otpada. Nadalje dobiveni biometan bi se koristio isključivo za utiskivanje u mrežu te nakon toga sva količina predana mreži bi bila preuzeta te bi se koristila za pogon autobusa ZET-a (Zagrebački javni transport). Napraviti će se više scenarija prvi će biti scenarij sa trenutnom cijenom prirodnog plina, drugi će biti granični scenarij tj. pri kojoj cijeni će neto prihod biti jednak nuli te treći scenarij kada će postrojenje biti isplativo tj. kada će interna stopa povrata (IRR) biti 10%. U svim slučajevima tehnologija za poboljšanje plina biti će ispiranje s vodom što je detaljnije objašnjeno u poglavlju 6.

Cijena proizvodnje biometana, trošak priključka na mrežu te utiskivanja plina u mrežu ista je u svim slučajevima, razlika je samo u prodajnoj cijeni biometana.

Tablica 15. Troškovi proizvodnje bioplina

Proizvodnja bioplina		
<i>Opće informacije</i>		
Prosječan udio metana	64	[%]
Ogrjevna vrijednost bioplina (donja ogrjevna vrijednost)	74.996	[MWh/a]
Teoretski električni kapacitet bioplinskog postrojenja	3.214	[kW _{el}]
<i>TCO(ukupni troškovi)</i>		
Investicijski trošak bioplinskog postrojenja	8.724.141	[€]
Dodatni troškovi	0	[€]
Subvencija	100.000	[€]
Ukupni investicijski troškovi	8.624.141	[€]
Troškovi održavanja i vođenja	893.491	[€/a]
Cijena supstrata	0	[€/a]
Osiguranje	18.571	[€/a]
Trošak rada	22.962	[€/a]
Trošak lizinga	593.834	[€/a]
Ukupni trošak vođenja	1.528.858	[€/a]
Prihod od zbrinjavanja otpada	0	[€/a]
Bilanca tekućih troškova	1.528.858	[€/a]
Cijena proizvodnje bioplina	0,13	[€/Sm ³]
	20	[€/MWh]

Tablica 16. Troškovi poboljšavanja bioplina

Poboljšavanje plina		
<i>Opće informacije</i>		
Odabrana tehnologija za poboljšavanje	Ispiranje s vodom	
Radni sati godišnje	8.585	[h/a]
Ukupni protok bioplina	1.342	[Sm ³ /h]
Protok bioplina koji ide na poboljšavanje	1.342	[Sm ³ /h]
Protok biometana	859	[Sm ³ /h]
Godišnja količina proizvedenog biometana	7.221.262	[m ³ /a]
<i>Cijena poboljšavanja</i>		
Investicijski troškovi	2.269.903	[€]
Poticaji	50.000	[€]
Ukupni investicijski troškovi	2.219.903	[€]
Trošak lizinga	152.856	[€/a]
Operativni troškovi	496.162	[€/a]
Troška prilagodbe ogrjevne vrijednosti	176.300	[€/a]
Ukupni trošak vođenja	825.319	[€/a]
Proizvodna cijena poboljšanog biometana	0,32	[€/Sm ³]
	32	[€/MWh]

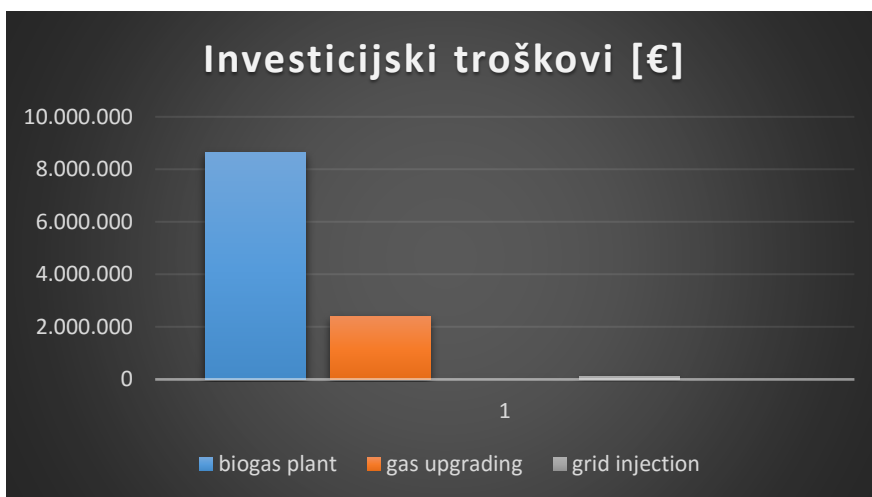
Tablica 17. Troškovi priključka na mrežu te utiskivanja u mrežu

Priključak na mrežu		
<i>Opće informacije</i>		
Količina plina koji će biti ubrizgan u plinsku distribucijsku mrežu	7.371.705	[Sm ³ /a]
<i>Cijena ubrizgavanja u mrežu te priključka</i>		
Investicijski troškovi za plinski cjevovod	72.000	[€]
Investicijski trošak priključne stanice	70.000	[€]
Poticaj	20.000	[€]
Ukupni investicijski trošak	122.000	[€]
Operativni trošak	9.000	[€/a]
Cijena komprimiranja plina	68.188	[€/a]
Cijena lizinga	7.753	[€/a]
Ukupni troškovi vođenja	84.941	[€/a]
Proizvodna cijena biometana utisnutog u mrežu	0,33	[€/Sm ³]
	33	[€/MWh]

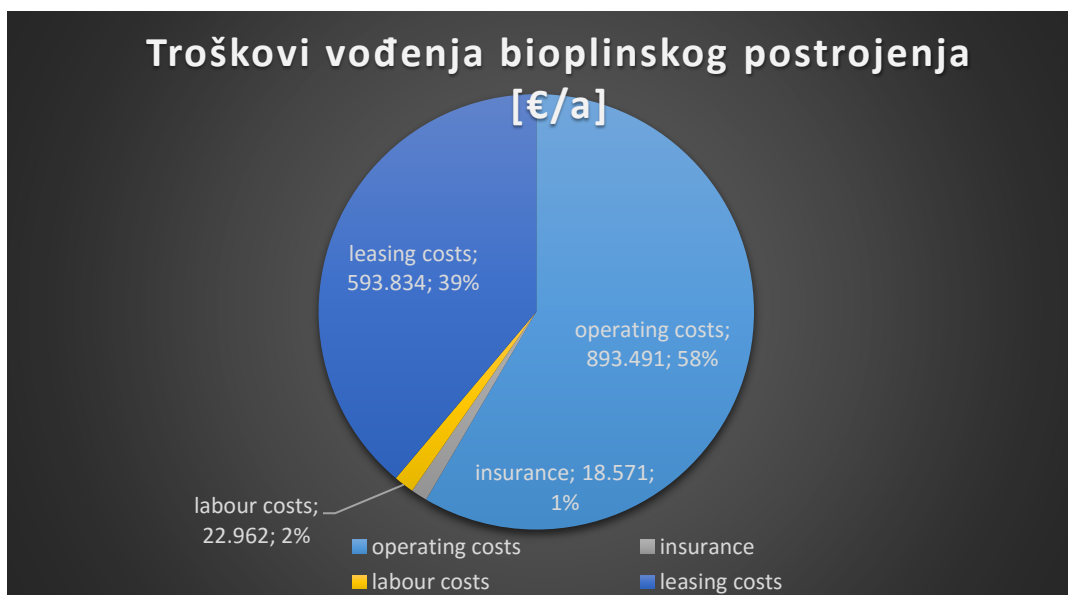
Uz zadane uvijete kreditiranja :

Tablica 18. Uvjeti kreditiranja

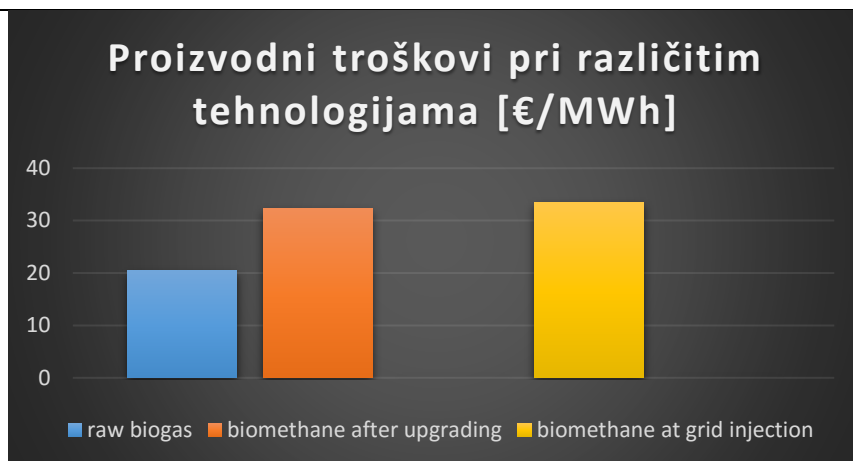
Kredit	
Učešće (%)	60
Kamata (%)	5
Rok otplate (god.)	10
Koeficijent za izračun rate	0,129504575



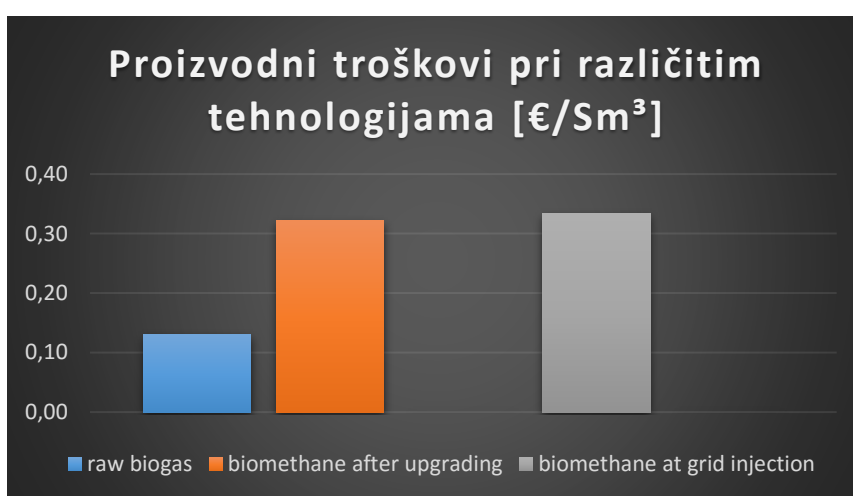
Slika 25. Investicijski troškovi



Slika 26. Troškovi vođenja bioplinskog postrojenja



Slika 27. Proizvodni troškovi pri različitim tehnologijama [€/MWh]

Slika 28. Proizvodni troškovi pri različitim tehnologijama [€/Sm³]

Tok novca je isti za sva tri slučaja, prikazati ćemo ekonomski tok novca (da se prikaže isplativost) te financijski tok novca (da se prikaže likvidnost).

Ekonomski tok nova se sastoji od:

- Prihodi – prodaja biometana
- Rashodi – OPEX
- Amortizacija – stopa amortizacije iznosi 5%
- Bruto dobit – razlika prihoda i OPEX-a
- Porezna osnovica – bruto dobit umanjena za vrijednost amortizacije
- Porez na dobit – porezna osnovica pomnožena sa stopom (20%)
- Neto dobit – razlika između bruto dobiti i poreza na dobit

Financijski tok novca se sastoji od:

- Prihodi – prodaja biometana

- Rashodi – OPEX
- Amortizacija – stopa amortizacije iznosi 5%
- Bruto dobit – Razlika prihoda te sume OPEX-a i rate
- Porezna osnovica – razlika prihoda te sume OPEX-a, amortizacije te kamate
- Porez na dobit – umnožak porezne osnovice sa poreznom stopom (20%)
- Neto dobit – razlika bruto dobiti i poreza na dobit

Diskontna stopa u svim promatranim slučajevima je jednaka i iznosi 5%.

9.1.1 Slučaj 1. trenutna tržišna cijena

Trenutna tržišna cijena prirodnog plina uzeta za kućanstva iznosi 0,2944 *kn/kWh* [34]. Rashodi dani u Tablica 15., Tablica 16. i Tablica 17. podijeljeni su na CAPEX i OPEX, za CAPEX smo uzeli kredit u protuvrijednosti od 60% CAPEXA pri kreditnim uvjetima danima Tablica 18. U izračunu sve je svedeno na godišnju razinu kako prihodi tako i rashodi te na temelju uvrštenih podataka tj. trenutne cijene plina dobili smo sljedeće vrijednosti prikazane u Tablica 19. i Tablica 20.

9.1.2 Slučaj 2. granični tj. kada je IRR jednak diskontnoj stopi

U slučaju 2. Zadatak je bio odrediti cijenu pri kojoj će interna stopa povrata biti jednaka diskontnoj stopi tokom perioda od 25god. ta cijena iznosi 0,27349 kn/kWh. Pri ovoj cijeni suma NPV tokom 25godišnjeg perioda iznositi će isto kao i početna investicija. Za dane uvijete vrijednost promatranih parametara prikazani su u Tablica 21. i Tablica 22.

9.1.3 Slučaj 3. Interna stopa povrata 10%

U ovom slučaju prikazati ćemo cijenu po kojoj bi se biometan trebao prodavati da bi dostigli vrijednost IRR-a od 10%. On će biti na toj vrijednosti pri cijeni od 0,33 *kn/kWh*.

Tokovi novca su dani u Tablica 23. i Tablica 24.

Kao što se može vidjeti promatrano postrojenje prikazuje dosta veliku fleksibilnost po pitanju isplativosti tj. postrojenje će raditi bez ikakve dobiti tek kada cijena u usporedbi sa trenutnom padne za 7,6%.

10. ANALIZA POTENCIJALNIH NAČINA ISKORIŠTAVANJA PROIZVEDENOG BIOMETANA U GRADU ZAGREBU

Većina bioplina proizvedenog u Europskoj uniji koristi se u motorima s unutarnjim izgaranjem za proizvodnju električne energije. Kad god je moguće koristi se otpadna toplinska energija iz ispušnih sustava motora i sustava hlađenja, ali kako se bioplinska postrojenja nalaze uglavnom u ruralnim područjima iskorištenje toplinske energije često nije moguće zadovoljiti (moguće je iskoristiti toplinu ako imamo sušare za drvo ili sušare za stočnu hranu). Umjesto izgaranjem u motorima s unutarnjim izgaranjem može se jako dobro iskoristiti u turbinama, mikro turbinama i Stirling-ovom motora. Bioplin se također koristi za izgaranje u kotlovima za proizvodnju tople vode i pare.

Ostala moguća alternativa za konvencionalne motore je upotreba gorivnih članaka. Gorivni članci su tehnologija u razvitku koja može poboljšati izgled za čistu, učinkovitu i ekonomičnu upotrebu energije iz bioplina jer oni imaju znatno veću električnu učinkovitost pretvorbe u odnosu na izgaranja u motoru, smanjenu emisiju štetnih tvari (NO_x , SO_x , CO_2 itd.) i nižu razinu buke.

Uklanjanjem ugljikovog dioksida, vlage, sumporovodika i drugih nečistoća bioplin se može poboljšati na biometana, ekvivalent proizvoda na prirodni plin, koji se obično sadrži više od 95% metana. Proces može kontrolirati proizvodnju biometana koji odgovara unaprijed određenim standardima kvalitete. Na taj način bioplin ima cijeli niz mogućnosti pretvorbe. Biometan se može koristiti kao zamjena za prirodni plin, bilo za stvaranje električne energije, grijanje, hlađenje, injektiranje u mrežu ili kao gorivo za vozila. Biometana može biti injektiran u cjevovod s prirodnim plinom ili skladišten i transportiran kao komprimirani biometana (HOK), koji je analogan komprimiranom prirodnom plinu (CNG), ili kao ukapljeni biometana (LBM), koji je analogan ukapljenom prirodnom plinu (LNG). Izvješće koje izdaje Švedska plinska agencija prikazuje odnos između transportne udaljenosti i transportirane količine za različite nadogradnje i distribucijske alternative na raspolaganju koje imamo na tržištu. Za kratke do srednje udaljenosti i veće količine, lokalne plinske mreže će pružiti najbolju alternativu. S obzirom na cestovni prijevoz, HOK je najbolja opcija za sve količine do udaljenosti od 200 km u odnosu na LBM.

Sadržaj metana u biometanu ovisi o procesu poboljšavanja (objašnjeni su detaljno u poglavlju 6.). Na primjer, dušik se ne odvaja od metana u većini procesa poboljšavanja, odsumporavanje sa zrakom će dovesti do visokog sadržaja dušika u biometanu.

Druga potencijalna visokokvalitetna goriva koje eventualno mogu biti proizvedena iz bioplina uključuju tekuće ugljikovodične zamjene za benzinska i dizelska goriva (stvorene pomoću Fischer-Tropschov postupka, to je industrijska metoda dobivanja ugljikovodika iz ugljikova monoksida i vodika. Taj postupak je razvijen 1933. vodik i ugljikov monoksid miješaju se u omjeru 2:1 i prevode pri temperaturi od 200 °C preko nikla ili kobalta kao katalizatora. Dobivena se smjesa može se podijeliti u dizelsku i benzinsku frakciju[35]), metanol, dimetil eter i vodik.

10.1 Korištenje bioplin za proizvodnju toplinske energije

Najčešća uporaba bioplina u zemljama u razvoju je za kuhanje i rasvjetu. U više industrijaliziranim zemljama kotlovi su prisutni samo u malom broju postrojenja gdje se bioplin koristi kao jedino gorivo, bez dodatne kogeneracije, a u većem broju industrijskih primjena bioplina koristi se za proizvodnju pare.

Izgaranje bioplina u kotlu je osnovana i pouzdana tehnologija. Niski zahtjevi za kvalitetu plina su potrebni za ovaj način iskorištenja. Pritisak obično mora biti oko 8-25 mbara i preporučljivo je da se smanji razina sumporovodika ispod 1.000 ppm, koji omogućuje održavanje točke rosišta oko 150° C. Sumporasta kiselina koja nastaje u kondenzatu dovodi do velikih problema s korozijom te se stoga preporučuje da se koriste izmjenjivači od lijevanog željeza, a nehrđajući čelik za dimnjake i kondenzacijske plamenike. Također se preporuča da se kondenzira vodena para u bioplinu. Vodena para može uzrokovati probleme u plinskim mlaznicama. Uklanjanje vode će također ukloniti veliki dio H₂S, što automatski smanjuje koroziju i stoga probleme točke rosišta.

10.2 Korištenje bioplina u CHP-u

Postoji veliki broj različitih tehnologija, a najčešće primjenjivane su:

- motori s unutarnjim izgaranjem
- plinske turbine
- mikro turbine
- Stirling motor
- gorivni članci

10.2.1 Iskorištavanje u motorima s unutarnjim izgaranjem

Klipni motori s unutarnjim izgaranjem imaju najdužu povijest u iskorištavanju bioplina te su još uvijek najkorištenija tehnologija. Tisuće motora su radile na kanalizacijskim

postrojenjima, odlagalištima otpada i bioplinskim postrojenjima. Oni mogu biti u velikom rasponu veličine manji od 30 kW pa sve do 3000 kW. Količina energije bioplina koja je pretvorena u električnu energiju općenito se povećava s veličinom, u rasponu od 30% za male jedinice do 40% za velike motore. Toplinska energija je od 45 do 60% što rezultira visokom ukupnom učinkovitosti. Operativni troškovi i troškovi održavanja mogu biti značajan dio ukupne cijene električne energije kako motori s unutarnjim izgaranjem zahtijevaju česte izmjene ulja i manje remonte. Većina motora zahtijevaju veliki remont svakih 5 godina.

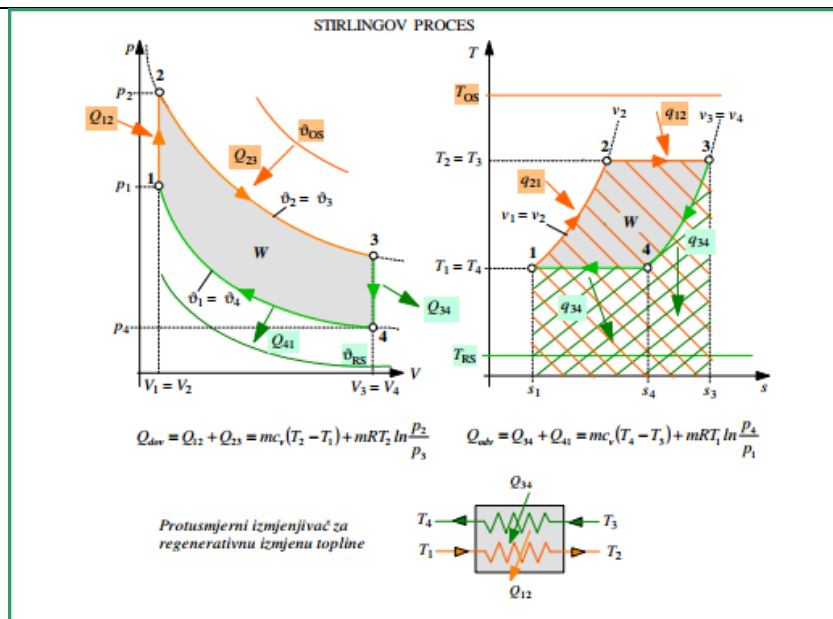
Plinski motori nemaju visoke uvjete kvalitete za plinove. Preporučljivo je da se izbjegne kondenzacija vodene pare i stvaranje sumporne kiseline, a također se preporuča da je koncentracija sumporovodika manja od 1.000 - 200 ppmv, ovisno o motoru. Otto-vi motori dizajniran za rad na benzin su daleko više osjetljiv na sumporovodik nego snažniji dizelski motori. Za velike postrojenja (≥ 60 kWel) dizelski motori su standardni. Nadalje siloksani mogu stvoriti abrazivne probleme pa ako su prisutni u bioplinu oni bi se trebali uklonjeni[36]. Tipične specifikacije kvalitete plina za iskorištavanje u motorima s unutarnjim izgaranjem prikazani su u Tablica 26. za usporedbu potrebne kvalitete goriva možemo vidjeti Tablica 25.

Tablica 25. Zahtjevi za kvalitetom bioplina [36]

	Rolls-Royce	GE Jenbacher
Donja ogrjevna vrijednost (MJ/Nm^3)	18	-
Temperatura plina ($^{\circ}C$)	20-40	0-40
Vlaga	Temperatura kondenzacije 5 $^{\circ}C$ pri 4.3bar	80% relativne
Max. veličina čestice	5 μm	3 μm
Max. sumpora (mg/m^3)	1520	455
Max. amonijaka (mg/m^3)	50	32
Max. halogena (mg/m^3) (Cl + 2xFI)	100	65

10.2.2 Iskorištavanje bioplina u Stirling-ovom motoru

Stirling-ov motor je motor koji radi na principu Stirling-ovog kružnog procesa (u Stirlingovom procesu imamo dva cilindra, od kojih je ekspanzijski grijan, a kompresijski hlađen. Razlika od drugih kružnih procesa je u tome što se tu koristi uvijek ista količina plina (zraka), nema usisa i ispuha tj. zagađenja okoliša. Najveći nedostatak mu je nemogućnost trenutnog starta i promjene broja okretaja zbog toga što treba vremena da se ugrije cilindar prije mogućnosti proizvodnje rada Slika 29. [37]).



Slika 29. Stirlingov proces u p-v i T-s dijagramu[37]

Ovaj ciklus je sposoban za teoretski visoke učinkovitosti. Međutim, takva visoka učinkovitost općenito se ne postiže u praksi. Stvarni Stirling-ov motora ima stvarne učinkovitosti nešto niže od standardnih klipni motor. Budući da je motor s vanjskim izgaranjem, Stirling motora može ponuditi prednosti da bude tolerantniji na onečišćenja po pitanju goriva, smanjenje potreba za plinom. Prikazi za kvalitetom plina koji su potrebni za Stirling-ov motor prikazani su u Tablica 26. Stvarnog terenskog iskustva do sada za Stirling-ove motore s gorivom na bioplin je malo. U ovom trenutku, Stirling motori nisu konkurentni velikim klipnim motorima ili turbinama, ali mogu ponuditi alternativu za mikro-turbine i male motore s unutarnjim izgaranjem[36].

10.2.3 Iskorištavanje bioplina u plinskim turbinama te mikro turbinama

Korištenje turbina na bioplin je rijetkost, s obzirom na to da bi morali imati jako velika bioplinska postrojenja koja bi mogla proizvesti dovoljno bioplina za turbinu. Najmanja turbine za izgaranje je oko 800 kW, većina ih kreće sa snagom od 5.000 kW i može ići do stotine megawata. Turbine su također osjetljivi na nečistoće u bioplinu, te zahtijevaju goriva kvalitete koja je prikazana u Tablica 26.

Mikro turbine su manje verzije turbine za izgaranje koje su se razvile da budu ekonomične pri niskim izlaznim rasponima gdje su velike plinske turbine nisu bile u stanju. Korištenje bioplina za gorivo u mikro turbinama je počelo u kasnim 1990-ih. Raspoloživi raspon snage od 25 kW do 500 kW je dobro prilagođen za mnoga bioplina postrojenja, a oni su bili postavljeni na postrojenjima za pročišćavanja komunalnih otpadnih voda, odlagališta otpada, a neki i na mliječnim farmama. Najveći tehnički izazov za mikro turbine je osiguravanje odgovarajuće

protoka i kvalitete goriva. Neka ranija postrojenja su ugašena prerano zbog neadekvatnog odstranjivanja vlage u gorivu, problema korozije i nedostatka filtriranja siloksana. Početne lekcije, dovele su do opsežnijih paketa za pročišćavanje plina i boljeg razumijevanja njihovog ponašanja od strane proizvođača kada se za gorivo koristi bioplin. Tipični uvjeti bioplina za mikro turbina dani su u Tablica 26.

Mikro turbine imaju prednost u malim dimenzijama, niskim emisijama ispušnih plinova i modularne instalacije. Umjesto jednog velikog motora, nekoliko mikro turbinama može biti instaliranih u istom prostoru, a potom zasebno pokrenuti i zaustaviti ako je potrebno. Zbog svoje niske učinkovitosti proizvodnje električne energije (15-30%) mikro turbine se primjenjuju kada je potreban toplinski izvor. Mikro turbine imaju temperature ispušnih plinova relativno niske (oko 200-300 ° C) tako da se topla voda može koristiti samo za stvaranje niskotlačne pare i / ili tople vode[36].

Tablica 26. Specifikacije za kvalitetu bioplina koji se koristi u određenoj tehnologiji[36]

	Motori s unutarnjim izgaranjem	Turbine	Mikro turbine	Strling-ov motor	MCFC-s
Zahtjevi za ulaznu kvalitetu plina					
Plak	20mbar	-	3,44-5,17 (bar)	138mbar	1-1,7bar
Ogrjevna vrijednost (MJ/Nm^3)	14,9-44,7	14,9-44,7	13,1-44,7	Donja 11,9-21,9 Gornja 33,5-85,7	13,7-37,2
Temp (°C)	(-28,8)-60	(-40)-93,3	0,6-46,1	(-12,2)-60	1,7-40
Tolerancija na onečišćenja u bioplinu					
Vlaga	Temp. kondenzacije - 6,7°C ispod temp. plina	Temp. kondenzacije - 6,7°C ispod temp. plina	Temp. kondenzacije - 6,7°C ispod temp. plina	Temp. kondenzacije - 6,7°C ispod temp. plina	0,13% po volumenu
Sumpor	542-1742 ppmw CH_4 maksimum sumpora koji izlazi iz katalizatora	<10000 ppmw ukupnog sumpora	<70000 ppmv od sumprovodika	2800 ppmv CH_4 od sumporovodika	<10ppmv ukupnog neorganskog sumpora
Siloksini (ppmv u CH_4)	9-44	0,068	0,005	0,42 kao D4	<1
Haleogeni hidrokarbonati (kao ppmv Cl u CH_4)	60-491 bez katalizatora	<1500	<200	232	<0,1
Metali	-	<1ppmw CH_4 Na+K <0,5ppmw CH_4V <1ppmw CH_4Pb <1ppmw CH_4F	0,6ppmw max. od alkalnih metal sulfida(Na, K, Li)	-	<1ppm

		<2ppmw CH_4 Ca + Mg			
LFH (liquid fuel hydrocarbons)	2% od max. volumena, pri najhladnijoj očekivanoj ulaznoj temp.	Temp. kondenzacije 10°C ispod temp. plina	-	-	-
Čestice	5 μ m max. veličina (0,3 mikrona max. veličina u odlagališnom plinu)	<30ppmw CH_4 * LHV/21500)	3 μ m prosječna veličina	49 ppmv CH_4 prikazanih kao silikat 50%, <10 μ m	<10 ppm ispod 10 μ m
Spojevi s dušikom				660ppmv CH_4 prikazanih kao NH_3	
Emisije					
NO_x (g/kWh)	0,68-0,82	0,32-4,09 pri $\eta=35\%$	<0,19 pri 15% O_2	<0,32	<0,004 pri $\eta_{el} = 43\%$
CO (g/kWh)	2,81-3,36	0,04-3,27 pri $\eta=35\%$	<0,19 pri 15% O_2		<0,13 pri $\eta_{el} = 43\%$
Ostalo					
Izlazna temperatura (°C)	457-510	427-594	232-288	232-288	343

10.2.4 Iskorištavanje bioplina u gorivim člancima

Gorivni članci su tehnologija u nastajanju te energija proizvedena iz njih bi mogla zamijeniti veliki dio sadašnjih energetskih sustava koji rade na bazi izgaranja u svim područjima, od baterija u mobilnim telefonima do pogona vozila, te do centraliziranih ili decentraliziranih sustave proizvodnje energije.

Gorivni članci su elektrokemijski uređaji koji pretvaraju kemijsku energiju iz smjese goriva i oksidatora izravno u električnu energiju. To je u biti čista tehnologija koja koristi vodik (od izvora goriva) i kisika (iz zraka) za proizvodnju električne energije i topline, bez izgaranja ili onečišćenja, a njegova jedina emisija je vodene pare. Pojedinačne stanice (gorivnih članaka) ne mogu proizvesti potreban napon za normalnu primjenu te se kombiniraju (spajaju u seriju) u gorivne članake željene snage.

Vodik se obično proizvodi iz ugljikovih sirovina, ali je također moguće dobiti iz obnovljivih izvora. Obnovljivi procesi kao što su elektroliza pomoću solarne energije ili energije vjetra i foto-biološko cijepanje vode nude velika obećanja za čistu proizvodnju vodika. Međutim, potreban je veliki daljnji napredak kako bi ova tehnologija bila ekonomski konkurentna.. Korištenje bioplina nudi brojne prednosti u odnosu na motore s unutarnjim izgaranjem ili plinske turbine: npr. veća učinkovitost pretvorbe u električnu energiju (> 50%), manje emisije stakleničkih plinova i manje akustične kontaminacije. Međutim, budući da se u sustavima

gorivnim člancima primjenjuju brojni katalitički procesi, a oni su vrlo osjetljivi na onečišćenja u bioplina i stoga je njihovo učinkovito uklanjanje potrebno za dugoročni rad gorivnih članaka. Poboljšanje i pročišćavanje bioplina mora biti troškovno konkurentan proces, kako bi se izbjegla neutralizaciju prednosti gorivnih članaka i bioplina.

Što se tiče tehnologija specijalnu pozornost privlače one s primjenom bioplina koje su fokusirane na gorivne članke koji rade na visokim temperaturama višim od 800°C, djelomično i zato što ugljikov dioksid (CO_2) ne sudjeluje u elektrokemijskom procesu, nego služi kao nositelj elektriciteta. Imamo dva tipa gorivnih članaka koje su u završnom stadiju razvoja. Prva je SOFC (solid oxide fuel cell) za primjenu do nekoliko kW te MCFC (molten carbonate fuel cells), a njihova primjena ide i do 250kW. U MCFC-u ugljikov dioksid (CO_2) je važan sastojak budući da je bitan za održavanje udjela karbonata u elektrolitu. Maksimalna koncentracija ugljikovog dioksida (CO_2) iznosi 35%. Sumporovodik (H_2S) se mora ukloniti iz gorivnih članaka na razinu ispod 1ppm da se izbjegne oštećenje niklove anode. Što se tiče SOFC tu udio sumporovodika (H_2S) mora biti isti kao i u MCFC, ali udio ugljikovog dioksida (CO_2) se mora držati što je moguće manji, budući da on u ovom procesu djeluje kao štetni plin. Silikati mogu dovesti do stvaranja nakupina silicijevog oksida, što može utjecati na mnoštvo komponenata sustava, kao izmjenjivača topline, katalizatora i raznih senzora. Tako da je uklanjanje silikata obavezno. Do sada nema nikakvih dokaza o efikasnosti sistema i udjelu metana (CH_4) u plinu. Najučinkovitije metode za poboljšanje plina su impregnirani aktivni ugljen, te željezov hidroksid/oksid zbog toga što oni najbolje uklanjaju sumporovodik (H_2S)[38].

10.3 Injektiranje bioplina u plinsku mrežu

Da bi bioplin ubrizgali u mrežu on mora zadovoljavati standardne kvalitete plina tj. moramo ga poboljšati. Europska unija je zahtijevala od Europske komisije za standardizaciju da definira minimalne zahtjeve za plin koji se stavlja u mrežu. S obzirom na različita ograničenja za koncentracijom metana (CH_4) i nečistoća, odgovarajuća tehnologija za poboljšavanje može se razlikovati. Kada su visoki zahtjevi za čistoćom metana (CH_4) onda se preporučaju PSA i kemijska apsorpcija. Kada se treba ukloniti kisik (O_2) i dušik (N_2) tada prednost imaju membranska tehnologija, te PSA zbog toga što uz njih još uklanja i ugljikov dioksid (CO_2). Kada je potrebna niska koncentracija sumporovodika (H_2S) tada je najbolje koristiti metode impregniranog aktivnog ugljena ili željezov-hidroksid/oksid koje često zadovoljavaju

zahtjevima kvalitete. Dalje u tekstu biti će navedeni neki zakonski akti te prepreke koje se javljaju pri ubrizgavanju biometana u plinsku mrežu za Hrvatsku, Njemačku, te Slovačku.

10.3.1 Hrvatska

10.3.1.1. Tehnički standardi za prirodni plin i biometan

Hrvatski pravilnik o plinovima (OG 40/07) i njegove dopune, utvrđuju pravila i mjere za izvođenje energetske aktivnosti u području prirodnog plina, uključujući tekući prirodni plin (u daljnjem tekstu: LNG), prava i obveze sudionika na tržištu plinom, razdvajanje aktivnosti operatora sustava, pristup trećoj strani na sisteme prirodnih plinova i tržišnom otvorenju prirodnog plina (u daljnjem tekstu: plin). Pravila utvrđena ovim Pravilnikom i odredbe donesene prema ovom Pravilniku primjenjuju se na bioplin, plin od biomase i ostale tipove plinova, ukoliko se kao takvi plinovi mogu stručno i sigurno prenijeti sa plinom kroz plinski sustav. U uvjetima sustava distribucije, preduvjeti kvalitete i mogućih točaka integracije bitnih za integraciju i transport biogenih plinova moraju biti utvrđeni. Operater sustava distribucije naplaćuje operateru postrojenja troškove nastale kroz početno uspostavljanje veze između tvornice bioplina sa distribucijskom mrežom u obliku pristojbe za pristup mreži. Ti troškovi bi u cijelosti trebali biti pokriveni od strane dobavljača bioplina.

10.3.1.2 Uvjeti za kvalitetu plina

Uvjeti za prirodni plin su navedeni u mrežnom kodu, za pristup plinskom cjevovodnom transportnom sustavu (službeni list 126/03), ali nema spomena o uvjetu kvalitete bioplina. Mrežni operater utvrđuje minimalnu kvalitetu uvjeta bioplina za sigurno korištenje. Opći uvjeti za integraciju bioplina u mrežu su ostvareni, ali nema određenih tehničkih pravila ili prvenstvenih mrežnih pristupa za biogene plinove. Zakonodavstvo ne posjeduje ograničenja za unos biometana u mrežni sustav, ni u vezi sirovinskog podrijetla bioplina, niti u vezi stapanja "ne-specifikacijskog" bioplina (koji je pročišćen, ali sadrži visok udio CO₂) sa prirodnim plinom u mreži, iako je smjesa plinova u potpunosti kompatibilna sa uvjetom prirodnog plina. Maksimalni sadržaj propana i viših ugljikovodika je 6% kako bi se biometan mogao prilagoditi da postane specifikacijski (npr. u potpunosti kompatibilan sa prirodnim plinom). Drugačiji standardi za unos u mrežu i potrošnju goriva u vozilima nisu zamišljeni. Kvalitativni uvjeti za bioplin su isti kao uvjeti za prirodni plin.

10.3.1.3 Restrikcije u pristupu mreži

U uvjetima sustava distribucije, uvjeti kvalitete i moguće točke integracije bitne za integraciju i transport biogenih plinova moraju biti utvrđene. U skladu sa usklađivanjem

nacionalnog zakonodavstva sa direktivom 2009/28/EC, očekivano je da će tehnički standardi za biometan biti jasno definirani. Do sada niti jedan zahtjev nije predan od proizvođača bioplina prema operaterima sistema plinova kod inicijalne uspostave veze tvornice bioplina i distribucijske mreže u obliku mrežnog pristupa. Stoga se ne zna razina troška koji će napraviti dobavljači bioplina da isporuče poboljšani bioplin u mrežu.

10.3.1.4 Prepreke

Što se tiče prepreka za bioplin i biometan izazvanih regulativnim okvirom u Hrvatskoj radi unosa biometana u plinsku mrežu nisu dovedeni u obzir i do sada nema implementiranih sistema financijske podrške koji nude okvir koji bi ih investitorima učinio predvidljivijima, pouzdanijima i odobrio im planiranje i investicijsku sigurnost. To bi podržavalo šire tržište vezano za biometanske aktivnosti. Do sada visoka cijena biometana, a pogotovo sirovog plina je prava prepreka. Unatoč nekim investicijskim subvencijama, nema dugotrajne investicijske sigurnosti. Mogu se međutim pojaviti neke barijere povezane sa autorizacijom bioplinskog/biometanskog postrojenja, kao što su dugo trajanje procedure, neočekivani troškovi, itd. kao što se ponekad događa i za bioplinska postrojenja, ali do danas ne postoji praktično iskustvo nadograđivanja bioplina u Hrvatskoj. Bioplin je i dalje od malog značaja u usporedbi sa ostalim, konkurentnijim obnovljivim izvorima energije. Bioplin i biometan trenutno nisu na političkom dnevnom redu. Općenito konkurencija sa ostalim načinima iskorištenja, visoke cijene koja se mora platiti unaprijed, niska investicijska sigurnost, nesigurnost od dostupnosti, cijene sirovina, mala potražnja za prirodnim plinom ljeti u raširenim mrežama niskog pritiska, nedostatak financijske i političke podrške te informacija, glavne su prepreke za bioplin.

10.3.2. Njemačka

10.3.2.1 Tehnički standardi za biometan i prirodni plin

Pravilnik o pristupu mreži plina (Gasnetzzugangsverordnung / GasNZV) polaže osnovni okvir za cjelokupni proces o pristupu prirodnoj plinskoj mreži. Biometan je u prioritetu pristupa mreži prirodnog plina. Pravilnik određuje proceduralnu regulaciju vezanu sa specifikacijama kvalitete plina za ubrizgavanje i transport plina u javnoj mreži. Specifikacije za računovodstvo i postupak naplate na izlaznim uvjetima su isto spomenute. Važan aspekt GasNZV pravilnika je opis odgovornosti o dijeljenju troškova između podnositelja zahtijeva i operatera mreže. Trošak je jasno naveden prema dužini dionice. DVGW (Regulacija kvalitete plina) je objavio radne listove koji specificiraju kvalitetu plina koja je potrebna za transportiran

je u javnoj plinskoj mreži. Proizvođač biometana mora se složiti sa postojećim uvjetima regionalne plinske mreže.

10.3.2.2 *Uvjeti za kvalitetu plina*

DVGW G 262 (korištenje plina iz obnovljivih izvora u opskrbi javnim plinom). Ovaj radni list specificira proizvođača biometana za konačne uvjete prema kojima plin mora biti poboljšan. Ubrizgavanje biometana je moguće kao zamjena za prirodni plin (G262). Zamjenski plin mora se potpuno slagati sa G260. Plin sa manjom ogrjevnom vrijednošću od bazičnog plina u ubrizganoj mreži ima dopuštenje da uđe kao dodatni plin, uz pretpostavku da je konačna smjesa plina u skladu s zahtjevima G260 i G262, te da se osigura homogeno miješanje. Povećanje sa LPG-om ili propanom i butanom u svrhu prilagodbe biometana po pravilniku je moguće. Povećanje propana je manje kritično od butana. Prilagodba propana i butana povećanjem na kaloričnu vrijednost 39.96 MJ/m^3 je moguća. Kada se prilagođava višem GCV-u, npr. 43.56 MJ/m^3 povećanje je ograničeno korištenjem propana (DIN 51622) i u izuzetnim okolnostima. DVGW 280 - 1 i DVGW 280 - 2. Te je odorizacija plina obvezna kroz distribucijsku mrežu. Ovi radni listovi odnose se na odorizaciju plina, te također na reguliranje odorizacije plinova u javnoj opskrbi. DVGW 685 polaže odgovornost vlasnika mreže za računanje količine plina u izlaznim uvjetima. Ovaj radni list opisuje smjernice za utvrđivanje naplatne količine i izračun ukupne kalorijske vrijednosti. Odnoseći se na GasNZV, ogrjevna vrijednost je prvi put provjerena u trenutku ubrizgavanja u mrežu i drugi put kada je plin ispušten. Praćenje ubrizgavanja plina s obzirom na količinu i cijenu je nadgledana jednom godišnje od strane Federalne mrežne agencije za struju, plin, telekomunikacije, poštu te željeznice .

10.3.2.3 *Restrikcije pristupu mreži*

Odlagališni plin je ograničen od ulaska u plinsku mrežu (DVGW G262) s obzirom na stvaranje dioksina i furana tijekom procesa izgaranja. Upuštanje biometana u mrežu ne može biti odbijeno od strane operatora pod premisom nedostatka kapaciteta i operator je odgovoran za osiguranje i optimiziranje feed-in kapaciteta.

10.3.2.4 *Prepreke*

Izmjena zakonskih okvira ide u korist proizvođačima biometana, te povezivanje na mrežu je u zadnjih nekoliko godina dosta pojednostavljeno, međutim ipak postoje neki diskutabilni problemi kao npr.:udio kisika kada se spaja na visokotlačnu mrežu (npr. u blizini podzemnih skladišta plina), te vremenski period za implementaciju na mrežu traje dugo u

omjeru na implementaciju cijeloga projekta, iako je točno određeno vrijeme potrebno za spajanje na mrežu opisano u GasNZV. Kašnjenje spajanja na mrežu se kažnjava penalima za operatora mreže. Posljednja diskutabilna stvar je ta da operator mreže mora osigurati 96%-tnu mogućnost priključenja na mrežu, što automatski povećava troškove samog spajanja.

10.3.3 Slovačka

10.3.3.1 Tehnički standardi za biometan i prirodni plin

Operator plinske mreže je obvezan da odredi i objavi uvijete korištenja plinske mreže (Tehničke uvijete) u suglasnosti sa Art. 19(1) Članka br. 251/2012. Tehnički uvjeti su propisani od strane Ministarstva ekonomije Republike Slovačke br. 337/2005 Coll. Tehnički uvjeti SPP-distribúcia a.s. kao operatora plinske mreže propisani su između ostaloga i drugim uvjetima pristupa i priključka na njihovu plinsku mrežu, operativnim pravilnikom distribucijske mreže, uvjetima osiguranja operativnosti, te sigurnosti i pouzdanosti distribucijske mreže, uvjetima tehničke suradnje, suradnja s drugim operaterima sustava i administrativnim uvjetima distribucijske mreže. Tehnički uvjeti su povezani samo za učesnike na tržištu plinom

10.3.3.2 Uvjeti za kvalitetu plina

Zahtjevi za kvalitetu prirodnog plina su specificirani u Plinskoj tehničkoj direktivi br. TPP 902 01, izdanoj u 2006. g. Zahtjevi za prirodni plin koji je distribuiran u plinskoj mreži određeni su tehničkim uvjetima kompanije SPP – distribúcia a.s. Zahtjevi za kvalitetu biometana su specificirani člankom 3.6 Tehničkog priručnika kompanije SPP – distribúcia a.s. i biti će detaljnije objašnjeni u Plinskoj tehničkoj direktivi br. TPP 983 01.

10.3.3.3 Restrikcije pristupu mreži

Bioplinska postrojenja mogu se spojiti na distribucijsku mrežu samo na mjestima visoko tlačnog cjevovoda. Dostavljeni biometan u distribucijskoj mreži mora zadovoljavati zahtjeve kvalitete u skladnosti sa tehničkim uvjetima SPP – distribúcia a.s.

10.3.3.4 Prepreke

Prepreke pri ubrizgavanju biometana u plinsku mrežu u Slovačkoj su visoka proizvodna cijena biometana. Druga velika prepreka je da se biometan može ubrizgati samo u visoko tlačnu mrežu. Daljnja ograničenja su manjak vladine potpore, logistika te zakonski okviri[39].

Tablica 27. Europske tehničke specifikacije za bioplin[36]

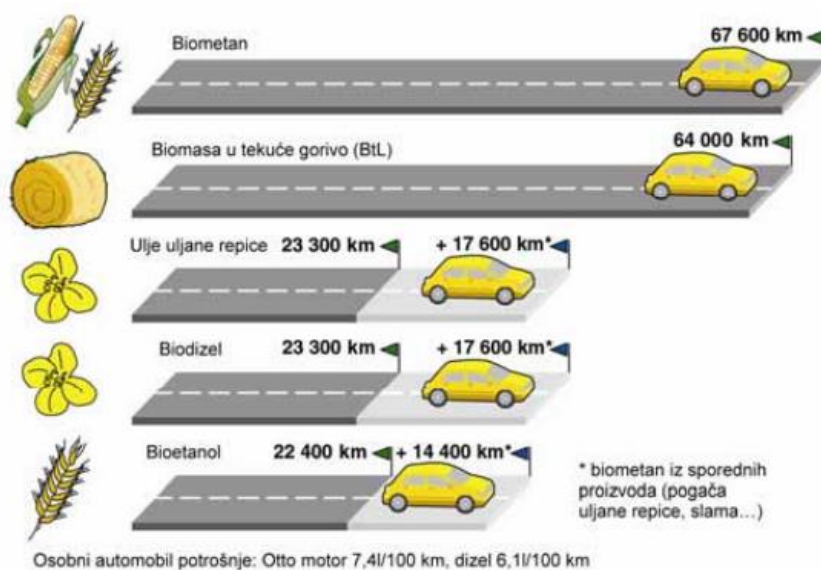
Zajednički parametri(za sve tipove bioplina)				
Parametri	Jedinica	L-plin	H-plin	Komentar
Wobbe indeks	kWh/m^3	10,86-12,44	12,69-15,19	Raspon gornjeg Wobbe-ovog indeksa pri 15°C i 1013,25mbar kao što je spomenuto u standardu EN437
Ogrjevna vrijednost	kWh/m^3	8,4-13,1		Raspon trenutnog SPEC-sa u EU
Relativna gustoća	-	0,55-0,75		Raspon trenutnog SPEC-sa u EU
CO_2	Vol.-%	≤11	≤6	Raspon trenutnog SPEC-sa u EU
Hidrokarbonati(bez CH_4)točka kondenzacije	°C	temperatura na tlu		Mjeri se samo kada je povećana ogrijevna vrijednost dodavanjem hidokarbonata
Točka rosišta vode	°C	temperatura na tlu		Povezan sa tlakom u mreži
Prašina	°C	tehnički bez		
O_2	%	≤2		Raspon trenutnog SPEC-sa u EU
Ukupni sumpor	mg/Nm^3	≤30		Odorant uključen
THT	mg/Nm^3	15-40		Raspon trenutnog SPEC-sa u EU
H_2S	mg/Nm^3	≤5		Raspon trenutnog SPEC-sa u EU
H_2	Vol.-%	≤10		Raspon trenutnog SPEC-sa u EU:<5
NH_3	mg/Nm^3	≤3-20		Raspon trenutnog SPEC-sa u EU
Dodatni parametri (ovisno o specifičnom supstratu) (bazirano na trenutnom rasponu prihvaćenom u EU)				
Parametar	Jedinica			Promatrana sirovina
Organski silicijski spojevi (računati kao Si)	mg/Nm^3	≤10		odlagališni plin, kanalizacijski mulj
F	mg/Nm^3	≤10-25		odlagališni plin, kanalizacijski mulj
Cl	mg/Nm^3	≤1-50		odlagališni plin, kanalizacijski mulj
Hg	$\mu g/Nm^3$	≤1		odlagališni plin

10.4 Korištenje biometana kao goriva za pogon vozila

Korištenje vozila na prirodni plin počelo je ubrzano rasti, posebice tijekom zadnjeg desetljeća. Na kraju 2005.g. bilo je preko 5 milijuna vozila na prirodni plin. Značajno se povećava broj vozila javnog prijevoza koja koriste prirodni plin. Ukupno 210000 vozila

namijenjenih za teške dužnosti su u uporabi, od toga 70000 autobusa i 140000 kamiona. U 2008. godini bilo je više od devet milijuna vozila na prirodni plin u svijetu, dok je godišnji rast benzinskih vozila od 2000. godine je bio 50% u Aziji, a nešto više od 15% u Europi. Postoje laka (vozila B-kategorije) i teška (teretna vozila C i D kategorije) na prirodni plin. Biometan nastao iz anaerobne digestije ili rasplinjavanje biomase može se koristiti u oba slučaja. Laka dostavna vozila mogu normalno raditi i na prirodni plin i bioplin, bez ikakvih izmjena dok se samo teška teretna vozila, bez zatvorenog regulacijskog kruga mora potrebno prilagoditi ako su pokretani naizmjenice na bioplin i plin. Trenutno samo jedna zemlja članica EU (Švedska) ima standard za korištenje bioplina kao goriva za transport: "SS 15 54 38 Motorna goriva - Bioplin kao gorivo za velike brzine Otto motora". Standard se bavi specifičnim karakteristikama vezanim za rukovođenje i skladištenje bioplina nastalog procesom anaerobne digestije za upotrebu kao motorno gorivo. Ona ne pokriva goriva koja bi mogla biti pomiješana s drugim spojevima npr. vodik, propan, itd. Prema tome gorivo mora imati visoki sadržaj metana.

U usporedbi s drugim biogorivima, biometan je rangiran kao jedan od najučinkovitijih. Po hektaru usjeva slična kilometraža se može postići s biometanom kao i sa tekućim gorivom nastalim iz biomase tzv. gorivo druge generacije prikazano na Slika 30.



Slika 30. Prikaz potrošnje ovisno o vrsti biogoriva [6]

Biometana je skladišten u vozila na jednom od dva osnovna načina: komprimirani ili ukapljeni. Komprimirani oblik je najčešći. Plin pohranjena na brodu u spremnicima pod visokim tlakom, oko 200 bara. Količina energije pohranjene u komprimiranim plinom znatno je manja od energije pohranjene u istom volumenu tekućeg goriva, kao što je dizel. Stoga se radni raspon vozila najčešće smanjuje.

Da bi prevladali taj problem dometa, neka vozila mogu spremi plin u tekućem obliku. Plin se hladi i komprimiraju da postane tekućina, koja se pohranjena u spremnicima pod visokim pritiskom na vozilu. Jer da bi mogao biti na tako niskim temperaturama ukapljeni biometan mora biti pohranjen u spremnicima s dvostrukom stjenkom, a između stjenki je vakuum te je posuda dodatno izolirana. LNG / LBM sustavi goriva obično se koriste samo uz teška teretna vozila.

Drugi način korištenja bioplina kao gorivo za vozila je u pogon vozila na gorivne članke. Ova tehnologija je još uvijek u svojim ranim fazama, ali na primjer američkog Ministarstva energetike pokazala je predanost razvoja za gorivo u vozilima. Oko 17 država diljem SAD-a imaju najmanje jednu benzinsku postaj, a Kalifornija ima više od 20.

S obzirom na visoku koncentraciju metana (CH_4) najpogodnije tehnologije za poboljšanje su kemijska apsorpcija i kriogeno odvajanje. Ukoliko se koristi tekuće gorivo što je u vozilima česti slučaj, najpogodnija tehnologija je onda kriogeno odvajanje. Impregnirani aktivni ugljen i željezov oksid/hidroksid se često koristi za uklanjanje sumporovodika (H_2S). Dosta europskih gradova zamjenjuje svoje autobuse sa motorima na bioplin. Njih šest je uključeno u BiogasMax EC projekt da razmjene i dokumentiraju svoja iskustva. Većina osobnih automobila na plin, u kojima je naknadno stavljen spremnik za plin u prostor za prtljagu i sistem opskrbe plinom uz normalan sistem tekućeg goriva. Vozila na plin mogu biti optimizirana za bolju efikasnost, te mogu dopustiti prikladnije postavljanje plinskih cilindara bez gubitka prostora za prtljagu. Plin je pohranjen pod tlakom od 200 do 250 bara u tlačnim posudama načinjenim od čelične ili aluminijske mješavine materijala. Danas više od 50 proizvođača širom svijeta nudi opseg od 250 modela prigradskih, lakih i teških radnih vozila. Vozila pogonjena na plin imaju neke prednosti u odnosu na ona pogonjena benzinom ili dizelom. Emisija ugljičnog dioksida je reducirana za više od 95%. Ovisno na kojem tehnologijom se plin proizvodi smanjenje emisije ugljičnog dioksida može dosegnuti i 99%. Emisija čestica je isto drastično smanjena, čak i u usporedbi s modernim dizel motorima koji su opremljeni filterom čestica. Emisija NO_x -a i nemetalnih hidrokarbonata (NMHC) je isto tako drastično smanjena. Teretna vozila su isto tako prenamijenjena da se mogu pogoniti bioplinom, ali u nekim slučajevima imaju motor na dvostruko gorivo. Motori na dvostruka goriva imaju normalno ubrizgavanje kao dizel motori, a plin je zapaljen s malom količinom dizel goriva. Taj motor može biti i normalno pogonjen samo dizel gorivom. Međutim vrijednosti emisije nisu tako dobra kao vozila koja se pogone samo plinskim gorivom. S obzirom na skoro 100%-tno smanjenja ugljikovog dioksida, motori na čisti plin sa katalitičkim pretvaračima demonstriraju mnogo bolje vrijednosti emisije nego

većina modernih dizel motora (Euro IV ili V) testirano u skladu sa Europskim tranzitnim ciklusom (ETC) ili poboljšanim vozilom pogodnim za okoliš (EEV) standard na EMPA, Švicarskoj. Motori na plin sa stehiometrijskim omjerom zrak i goriva od 1 ($\lambda=1$) demonstriraju bolji uzorak emisije od štedljivih motora. Ipak oba su puno bolja od dvojnih motora unatoč smanjenoj efikasnosti. Simulacijski testovi su potvrđeni sa pravim testovima u Braunschweigu. Broj pumpi za bioplin i prirodni plin i dalje je nedovoljan u Europi i ostatku svijeta. Međutim situacija se značajno poboljšava. Broj pumpi se povećao kroz posljednjih par godina. Krajem 2005.g. bilo je 1600 pumpi u Europi. Do kraja 2006.g. Njemačka bi trebala imati 1000 stanica u pogonu, Švicarska 100 i Austrija više od 50. U sve većem broju europskih gradova, kao u Bernu, svi gradski autobusi voze na bioplin[36].

Tablica 28. Sastav goriva te učinkovitost za različite tipove motora [40]

Tip motora	CO	HC	NMHC	NOx	Čestice	Učinkovitost
	<i>g/kWh</i>					%
ETC EuroIII	5,45	1,50	0,70	5,00	0,16	39,7
ETC Euro IV	4,00	1,10	0,55	3,50	0,03	39,2
ETC Euro V	4,00	1,10	0,55	2,00	0,03	38,1
EEV Euro V	3,00	0,66	0,40	2,00	0,02	
Euro II kombinacija plin-dizel	3,00	5,20	0,80	7,50	0,004	38,7
Plin $\lambda=1$ s troputni katalizatorom	2,30	0,03	0,01	0,40	0,004	32,5
Plinski sa oxi-katalizatorom	0,04	0,42	0,02	1,70	0,004	30,0

10.5 Biometan pohranjen kao stlačeni biometana (CBM) te tekući biometan (LBM)

Nakon što je bioplin poboljšana na biometana može biti pohranjen kao komprimirani biometana (CBM) ili ukapljeni biometana (LBM). Kada je distribucija biometana putem cjevovoda ili plinske mreže nepraktična ili vrlo skupa, cestovni transport stlačenog ili ukapljenog biometana može biti opcija distribucije. Jedan kubik LNG je ekvivalent za $600Nm^3$ prirodnog plina.

Gustoća energije biometana je iznimno niska pri okolišnom tlaku i kao rezultat toga on mora biti komprimiran na relativno visoki tlak (200-250 bara) za prijevoz u cestovnim vozila. S obzirom na transport i troškove glavne oprema te povezano s cestovnim transport stlačenog biometana, kao i vjerojatne potrebe za dodatnom kompresijom na mjestu potrošnje, ova metoda distribucije biometana u pravilu se ne smatra dugoročnim i ekonomičnim rješenjem, a koristi se kao privremeno rješenje u nekim situacijama npr. kao sredstva za povećanje uporabe stlačenog biometana kao gorivo za vozila na novo tržište prije instalacije infrastrukture za trajnu opskrbu gorivom.

Biometana također može biti tekući. Dvije glavne prednosti LBM su da se može prevoziti relativno lako i može se isporučiti bilo u LNG vozila ili u CNG vozila. Ukapljeni prirodni plin transportira se na relativno niskim tlakovima (na primjer 1,5-10 bara), ali zato što je na niskoj temperaturi tekući (npr. temperaturama ispod $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) što zahtijeva posebno rukovanje[36]. Značajan nedostatak LBM je to da trajanje skladištenja treba svesti na minimum kako bi izbjegli gubitak goriva isparavanjem kroz ventile spremnika, koji se može pojaviti ako je LBM zagrijava tijekom skladištenja[36].

11. ANALIZA SMANJENJA EMISIJA STAKLENIČKIH PLINOVA

Da bi se pokazala ekološka opravdanost procesa uzeti će se u obzir ispuštenu količina ekvivalenta ugljikovog dioksida ($CO_2_{eq.}$). Promatrati će se kompletan ciklus tj. prvo će se uzeti u obzir koliko bi ekvivalenta ugljikovog dioksida bilo ispušteno u atmosferu da se radi samo o odlaganju otpada na odlagališta otpada (u Zagrebu-Jakuševac), nakon toga razmotriti će se količina koja se ispusti samo ako se taj plin samo proizvede pomoću anaerobne digestije te ispusti u atmosferu te kao zadnja stavka uzeti će se koliko plina će biti ispušteno u atmosferu nakon što se on poboljša te iskoristi kao plin za izgaranje.

1. Slučaj- emisija sa odlagališta

Ukoliko bi se uzela situaciju da sav sakupljeni otpad ide na odlagališta, te da nema sakupljanja odlagališnog plina te iskorištavanje u CHP-u ili spaljivanja na baklji, uz zadani sastav odlagališnog plina dobila bi se sljedeća količina ispuštenog plina u atmosferu. Količina plina će biti iskazana preko ekvivalenta ugljikovog dioksida ($CO_2_{eq.}$).

Tablica 29. Sastav i količina odlagališnog plina

Sastav	Udio [%]
CH_4	45
CO_2	33
H_2	2
N_2	17
O_2	3
Količina plina [m^3/god]	11.753.356,7

Iz Tablica 29. izračuna se koliko se proizvede metana, a koliko ugljikovog dioksida.

$$Godišnja emisija CH_4 = 11.753.356,6 * 45\% = 5.289.010,47 m^3 \quad (11.1)$$

Uz poznatu činjenicu da je GWP (Global Warming Potencijal) metana 21 dobije se da je ekvivalent ugljikovog dioksida ($CO_2_{eq.}$):

$$CO_{2,eq.} = Godišnja emisija CH_4 * 21 = 5.289.010,47 * 21 = 111.069.219,87 m^3 \quad (11.2)$$

Da bi se dobila masa:

$$\rho_{CO_2} = 1,9768 \text{ kg}/m^3$$

$$CO_{2,eq.} \text{ maseni} = CO_{2,eq.} * \rho_{CO_2} = \frac{111.069.219,87 * 1,9768}{1000} = 219.561,63 \text{ tona} \quad (11.3)$$

$$Godišnja emisija CO_2 = 11.753.356,6 * 33\% = 3.878.607,68 m^3 \quad (11.4)$$

$$\text{Godišnja emisija } CO_{2,maseni} = \text{Godišnja emisija } CO_2 * \rho_{CO_2} = \frac{3.878.607,68 * 1,9768}{1000} = 7.667,23 \text{ tona} \quad (11.5)$$

Kada se sumiraju emisije dobije se ukupna količina emitiranog plina koja iznosi:

$$CO_{2,eql-ukupni} = CO_{2,eql.maseni} + \text{Godišnja emisija } CO_{2,maseni} = 219.561,63 + 7.667,23 = 227.228,87 \text{ tona} \quad (11.6)$$

2. Slučaj- emisija nakon anaerobne digestije

$$\text{Godišnja emisija } CH_4 = 11.753.356,6 * 64\% = 7.522.148,2m^3 \quad (11.7)$$

Uz poznatu činjenicu da je GWP (Global Warming Potencial) metana 21 dobije se da je ekvivalent ugljikovog dioksida ($CO_{2,eql}$):

$$CO_{2,eql} = \text{Godišnja emisija } CH_4 * 21 = 7.522.148,2 * 21 = 157.965.112,7m^3 \quad (11.8)$$

Da bi se dobila masa:

$$\rho_{CO_2} = 1,9768 \text{ kg}/m^3$$

$$CO_{2,eql.maseni} = CO_{2,eql} * \rho_{CO_2} = \frac{157.965.112,7 * 1,9768}{1000} = 312.265,43 \text{ tona} \quad (11.9)$$

$$\text{Godišnja emisija } CO_2 = 11.753.356,6 * 26\% = 3.055.872,7m^3 \quad (11.10)$$

$$\text{Godišnja emisija } CO_{2,maseni} = \text{Godišnja emisija } CO_2 * \rho_{CO_2} = \frac{3.055.872,7 * 1,9768}{1000} = 6.040,8 \text{ tona} \quad (11.11)$$

Kada se sumiraju emisije dobije se ukupna količina emitiranog plina u 2.slučaju koja iznosi:

$$CO_{2,eql-ukupni} = CO_{2,eql.maseni} + \text{Godišnja emisija } CO_{2,maseni} = 312.265,43 + 6.040,8 = 318.306,28 \text{ tona} \quad (11.12)$$

Dobiveni rezultat što se tiče emisija je 30% lošiji od prijašnjega, ali samo u slučaju da se taj plin ispusti u atmosferu što se ne događa.

3. Slučaj iskorištavanje bioplina u motorima

Nakon što se proizvede bioplin on ide na poboljšavanje tj. povećavanje udjela metana u bioplinu do 96%, s time da se od ukupne količine bioplina izdvoji 36% te ja za promatrani slučaj uzeto da je 80% od tog udjela ugljikov dioksid.

$$\text{Izdvojeno plina} = 11.753.356,6 * 36\% = 4.231.208,38m^3 \quad (11.13)$$

$$\text{Količina biometana} = 11.753.356,6 * 64\% * 96\% = 7.221.262 m^3 \quad (11.14)$$

Tablica 30. Sastav biometana

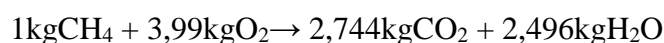
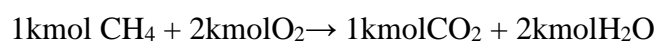
Sastav biometana	Volumni udio pojedine komponente [%]
CH_4	96
CO_2	2,5
O_2	1
N_2	0,5

Količina ugljikovog dioksida koja je izdvojena iznosi:

$$\text{Godišnja emisija } CO_2(\text{izvojenog}) = 4.321.208,38 * 80\% = 3.456.966,7m^3 \quad (11.15)$$

$$\text{Godišnja emisija } CO_{2,\text{maseni}}(\text{izdvojenog}) = \text{Godišnja emisija } CO_2 * \rho_{CO_2} = \frac{3.456.966,7 * 1,9768}{1000} = 6.833,7 \text{ tona} \quad (11.16)$$

Iz biometana nakon izgaranja nastane:



Količina metana koja ide u izgaranje iznosi:

$$\text{Godišnja količina } CH_4(\text{za izgaranje}) = 7.221.262m^3 \quad (11.18)$$

Gustoća metana:

$$\rho_{CH_4} = 0,7168 \text{ kg}/m^3$$

Što nam daje godišnji iznos metana u kilogramima:

$$\text{Godišnja količina } CH_4(\text{za izgaranje u kg}) = \text{Godišnja količina } CH_4(\text{za izgaranje}) * \rho_{CH_4} = 7.221.262,3 * 0,7168 = 5.176.200,8\text{kg} \quad (11.19)$$

Pomoću stehiometrijske jednadžbe te količine plina dobije se koliko nakon izgaranja se dobije ugljikovog dioksida.

$$\text{Količina } CO_2(\text{od izgaranja metana}) = \text{Godišnja količina } CH_4(\text{za izgaranje u kg}) * 2,744\text{kg } CO_2 = 5.176.200,8 * 2,744 = 14.203,495\text{kg} = 14.203,5 \text{ tona} \quad (11.20)$$

Količina ugljikovog dioksida koja prođe kroz ložište:

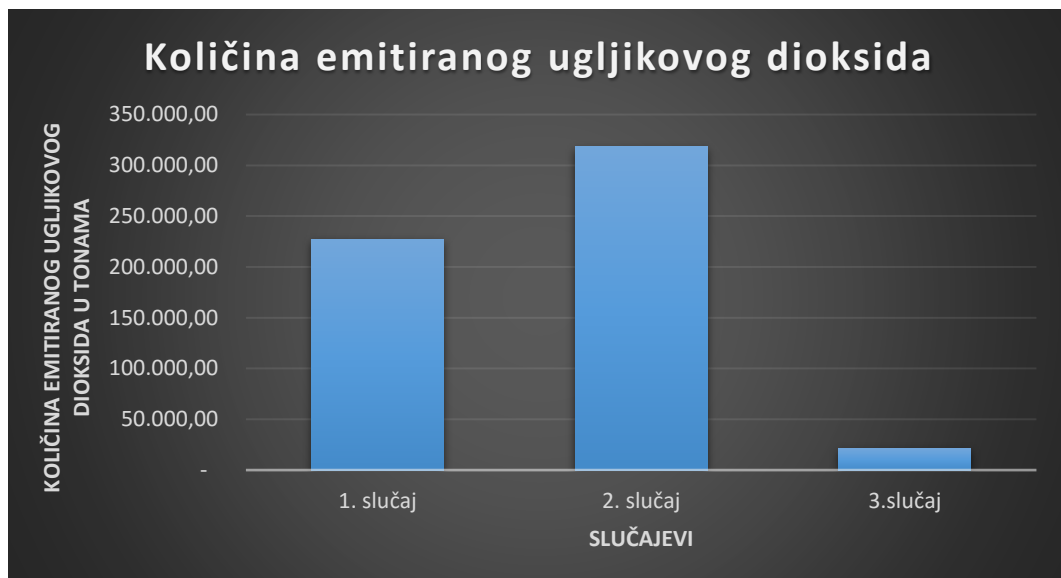
$$\text{Količina } CO_2(\text{prošla kroz ložište}) = \text{Količina biometana} * 2,5\% = 7.522.148,2 * 2,5\% = 188.053,71m^3 \quad (11.21)$$

Težinski to iznosi :

$$Količina CO_2(\text{prošla kroz ložište maseni dio}) = Količina CO_2(\text{prošla kroz ložište}) * \rho_{CO_2} = 188.053,71 * 1,9768 = 371.744,56kg = 371,74\text{tona} \quad (11.22)$$

Kada se sve količine sumiraju u 3. slučaju dobije se iznos emisija ugljikovog dioksida u atmosferu što odgovara:

$$Količina CO_2(\text{ukupna}) = Količina CO_2(\text{prošla kroz ložište maseni dio}) + Količina CO_2(\text{od izgaranja metana}) + Godišnja emisija CO_{2,maseni}(\text{izdvojenog}) = 371,74 + 14.203,5 + 6.833,7 = 21.408,94 \text{ tona} \quad (11.23)$$



Slika 31. Usporedba emisija ugljikovog dioksida

Iz Slika 31. Usporedba emisija ugljikovog dioksida može se zaključiti da nakon poboljšavanja bioplina te s njegovim izgaranjem drastično se smanjuju emisije ugljikovog dioksida u atmosferu te samim time i ekološki utjecaj je puno povoljniji iako je sve to organski metan i ugljikov dioksid koji imaju zatvoren kružni proces u prirodi. Dobivene emisije baš radi tog zatvorenog prirodnog ciklusa prikazuju uštede u emisijama koje su napravljene iz toga što su vozila koristila biometan umjesto prirodnog plina te uzevši to u obzir mi imamo zapravo negativne emisije.

12. ZAKLJUČAK

U radu je vidljivo da se pomoću biolpinskog postrojenja može riješiti problematika vezana za odlaganje otpada, te je uz to još moguće i proizvesti energiju. Kao što se moglo vidjeti to je relativno komplicirano postrojenje te se trebaju zadovoljiti brojni parametri kao konstantna temperatura, zadovoljavajući pretlak, pH vrijednost mora biti u zadanim granicama te moraju biti uspostavljeni anaerobni uvjeti da bi se uopće mogao odvijati proces metanogeneze, uz to se da vidi i to da postoje brojni načini kako pročišćavanja tako i poboljšavanja bioplina te je komplicirano odabrati najpogodniji postupak iz razloga što nema neke idealne formule za to, u radu je odabran proces poboljšavanja koji se temelji na ispiranju sa vodom iz razloga što je to jedan od najjednostavnijih, a ujedno i jedna od najzastupljenijih tehnologija te uz to ima i male investicijske troškove kao i troškove održavanja te vođenja. Iz dobivenih rezultata o količini proizvedenog otpada po stanovniku grad Zagreb je ispod prosjeka EU što se može prepisati lošoj ekonomiji više negoli savjesnom trošenju sirovina. Nadalje iz priložene ekonomske analize može se zaključiti da ovaj projekt ima veliku ekonomsku opravdanost što je od velikog značaja kako za grad Zagreb tako i za moguću realizaciju samoga projekta. Gradski prijevoz bi ujedno postao i ekološki zbog toga što se više ne bi koristi stlačeni naftni plin nego bi imali bio metan te bi se time postigle velike uštede u emisijama štetnih plinova jer znamo da od biorazgradivog otpada emisije su cirkularne. Stoga se može zaključiti da bi ovo bio projekt koji bi višestruko koristio gradu Zagreb, stvarao bi mu prihode, riješio bi problem odlaganja otpada, proizvodilo bi se vlastito gorivo za javni prijevoz te bi sve to bilo ekološki prihvatljivo.

13. LITERATURA

- [1] IZVJEŠĆE O PROVEDBI POLITIKE I MJERA ZA SMANJENJE EMISIJA I POVEĆANJE ODLIVA STAKLENIČKIH PLINOVA –dopuna REPUBLIKA HRVATSKA; lipanj, 2015.< Agencija za zaštitu okoliša
- [2] www.azo.hr-izviješće o komunalnom otpadu 2010.
- [3] Izvješće o radu davatelja javne usluge prikupljanja miješanog i biorazgradivog komunalnog otpada za 2014. i 2015. godinu, Zagrebački Holding
- [4] Catalogue of food waste types and energy potential- Project BIN2GRID ;Bojan Ribić, Zagreb Holding, Croatia
- [5] <http://www.wtert.eu/default.asp?Menu=13&ShowDok=12>
- [6] BigEast- Priručnik za bioplin: Teodorita Al Seadi, Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Köttner, Tobias Finsterwalder, Silke Volk, Rainer Janssen
- [7] [http://www.ionacapital.co.uk/images/ADigestion_diagram2\(1\).gif](http://www.ionacapital.co.uk/images/ADigestion_diagram2(1).gif)
- [8] <http://wtert.eu/default.asp?Menu=13&ShowDok=43>
- [9] <http://www.myviet-idi.com/wp-content/uploads/2014/05/pulper-systems2.jpg>
- [10] http://www.spin-project.eu/img/12043_Bekon_scheme.JPG
- [11] http://www.mehanizacijatrgomen.com/wpcontent/themes/folder/php/timthumb.php?src=http://www.mehanizacijatrgomen.com/wpcontent/uploads/2013/02/utovarivacFL958G_2.jpg&w=940
- [12] <http://wtert.eu/default.asp?Menu=13&ShowDok=42>
- [13] http://www.aqualitec.com/img/drum_operating.jpg
- [14] <http://www.agroklub.com/kolumna/proizvodnja-bioplina-i-skromni-rezultati-u-rh/7792/>
- [15] Zakona o upravljanju otpadom (“Službeni list CG”, broj 64/11), Ministarstvo održivog razvoja i turizma
- [16] http://www.ecogenr8.com/wp-content/uploads/2012/11/Anaerobic-digestion_schematic.png
- [17] IEA Bioenergy’s: Biogas upgrading technologies-developments and inovations;Anneli Petersson, Arthur Wellinger
- [18] http://www.iea-biogas.net/files/daten-redaktion/download/publi-task37/upgrading_rz_low_final.pdf
- [19] Biogas upgrading and utilization :Margareta Persson and Arthur Wellinger 13.October 2006

- [20] ScienceDirect: Energy Conversion and Management-Investigation of thermal integration between biogas production and upgrading; Xiaojing Zhang, Jinying Yan, Hailong Li, Shabnam Chekani, Loncheng Liu
- [21] http://www.tri-mer.com/wet_scrubber.html
- [22] <http://www.ereie-sas.fr/pole-biogaz-cryo-pur/?lang=en>
- [23] <http://www.oekobit-biogaz.com/en/from-rpp-biogaz-plants-to-plants-for-producing-biogaz-from-grass-and-biomass/biomethane-plants-for-the-feed-in-of-biomethane-into-the-natural-gas-network/upgrading-processes.html>
- [24] <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/cs/b817050a#!divAbstract>
- [25] HYDRATE FOR TRANSPORT AND STORAGE OF BIOGAS AND BIOMETHANE – A SCENARIO STUDY; Ida Norberg, Åke Nordberg, Anders Larsolle, Johan Andersson and Pernilla Tidåker
- [26] <https://www.youtube.com/watch?v=QEJmhokSmZM>
- [27] <http://www.google.com/patents/US20130020073>
- [28] BIOGAS AS VEHICLE FUEL; Wladyslaw Papacz; University of Zielona Góra, Faculty of Mechanical Engineering; Journal of KONES Powertrain and Transport, Vol. 18, No. 1 2011
- [29] IZVJEŠĆE o provedbi Plana gospodarenja otpadom u Gradu Zagrebu do 2015. godine za razdoblje od 15.10.2014.-15.05.2015.; Gradski ured za energetiku, zaštitu okoliša i održivi razvoj; Sektor za zaštitu okoliša i održivo gospodarenje otpadom; Odjel za održivo gospodarenje otpadom
- [30] Urbanbiogas; *Municipal waste management in the City of Zagreb/Croatia*; Bojan Ribić, Dinko Sinčić, Monika Kruhek ; Zagreb City Holding - Waste Management Division, Croatia
- [31] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Zagreb>
- [32] Upgraded biogas from municipal solid waste for natural gas substitution and CO₂ reduction – A case study of Austria, Italy, and Spain; Katherine Starr, Gara Villalba, Xavier Gabarrell
- [33] Toplinske tablice; Fakultet strojarstva i brodogradnje; Boris Halasz, Antun Galović, Ivanka Boras
- [34] <http://www.gpz-opskrba.hr/default.aspx?id=151>
- [35] https://hr.wikipedia.org/wiki/Fischer-Tropschov_postupak
- [36] Laura Bailón Allegue and Jørgen Hinge; DANISH TECHNOLOGICAL INSTITUTE; Decembar 2012.

[37] https://www.fsb.unizg.hr/termovel/Kruzni_proces7.pdf

[38] ScienceDirect: Energy Conversion and Management-Investigation of thermal integration between biogas production and upgrading: Xiaojing Zhang, Jinying Yan, Hailong Li, Shabnam Chekani, Loncheng Liu

[39] <http://www.greengasgrids.eu/>

[40] [http://www.seai.ie/Renewables/Bioenergy/Biogas_upgrading_and_utilisation IEA Bioenergy Report.pdf](http://www.seai.ie/Renewables/Bioenergy/Biogas_upgrading_and_utilisation_IEA_Bioenergy_Report.pdf)